

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification⁵ : B01J 20/24, 20/26	A1	(11) International Publication Number: WO 93/12877 (43) International Publication Date: 8 July 1993 (08.07.93)
(21) International Application Number: PCT/US92/10567 (22) International Filing Date: 9 December 1992 (09.12.92) (30) Priority data: 811,757 20 December 1991 (20.12.91) US (71) Applicant: ALLIED-SIGNAL INC. [US/US]; 101 Columbia Road, P.O. Box 2245, Morristown, NJ 07962-2245 (US). (72) Inventors: UNGER, Peter, D. ; 36 Terry Drive, Convent Station, NJ 07961 (US). ROHRBACH, Ronald, P. ; Cherryville Road, Flemington, NJ 08822 (US). (74) Agent: ROONEY, Gerard, P.; Allied-Signal, Inc., Law Department (C.A. McNally), 101 Columbia Road, P.O. Box 2245, Morristown, NJ 07962-2245 (US).		(81) Designated States: JP, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Published <i>With international search report.</i>
(54) Title: LOW DENSITY MATERIALS HAVING HIGH SURFACE AREAS AND ARTICLES FORMED THEREFROM FOR USE IN THE RECOVERY OF METALS (57) Abstract A porous body derived from a polymeric material, e.g. a gel-forming polymeric material, said body having an open-celled 3-dimensional lattice structure, a density of less than about 1.0 g/cc (cubic centimeter) and a surface area equal to or greater than about 85 m ² /g. In accordance with another embodiment a method for the removal of a desired material, such as metal(s), from a fluid stream employs one or more porous bodies of this invention as the contacting material which removes the desired material from the fluid stream.		

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	FR	France	MR	Mauritania
AU	Australia	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	United Kingdom	NL	Netherlands
BE	Belgium	GN	Guinea	NO	Norway
BF	Burkina Faso	GR	Greece	NZ	New Zealand
BG	Bulgaria	HU	Hungary	PL	Poland
BJ	Benin	IE	Ireland	PT	Portugal
BR	Brazil	IT	Italy	RO	Romania
CA	Canada	JP	Japan	RU	Russian Federation
CF	Central African Republic	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CG	Congo	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CH	Switzerland	KZ	Kazakhstan	SK	Slovak Republic
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Czechoslovakia	LU	Luxembourg	TD	Chad
CZ	Czech Republic	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Germany	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DK	Denmark	ML	Mali	US	United States of America
ES	Spain	MN	Mongolia	VN	Viet Nam
FI	Finland				

LOW DENSITY MATERIALS HAVING HIGH SURFACE
AREAS AND ARTICLES FORMED THEREFROM
FOR USE IN THE RECOVERY OF METALS

5

1. Field of the Invention

This invention relates to novel porous bodies which possess a relatively low density (generally less than about 1.0 g/cc), and a relatively high surface area (at least about 85 m²/g) as well as one or more other beneficial properties such as pore volume and strength characteristics, all of which are favorable for many industrial applications, such as insulating materials, fibers, absorbents, adsorbents, ion-exchange resins, membranes and support materials for a wide variety of uses. The porous bodies have an open-celled 3-dimensional lattice structure. The novel bodies can be flexible, semi-rigid or rigid. The invention also relates to articles formed from the porous bodies, modified forms of the porous bodies, processes for preparing the porous bodies and articles formed therefrom. The highly porous low density articles can easily be modified chemically for a desired application, for example, filtration and recovery of organics or inorganics, specifically metals, as well as supports for immobilizing enzymes. The porous bodies can be prepared from polymeric materials. In many instances, the porous bodies of this invention are formed from hydrogels.

2. Prior Art

Numerous attempts have been made to make low density solid materials. For instance, low density materials have been prepared from aerogels. Aerogels have been made from iron and tin oxides, aluminas, tungsten, biopolymers and, more commonly, silicas. The first aerogels were produced in the early 1930's (Kistler, Stanford University) by exchanging the water in sodium silicate with an alcohol, and then removing the alcohol under high temperature and pressure (81 bars, 240°C).

Using the same basic original technique, it was possible to produce materials with densities in the range of 0.03 to 0.3 g/cc. For further detailed information, refer to Kevin J. Anderson, " From 5 Aquagels to Aerogels", Materials Research Society Bulletin, March 1991. During 1990, Hrubesh of The Lawrence Livermore National Laboratory modified the technique by using a condensed silica form, base catalyst and supercritical fluid extraction to achieve 10 porous solids of silica aerogels having ultra low density of about 0.005 g/cc (See Robert Pool Science, 247 (1990), at 807). One disadvantage of such materials is that at these densities the porous solids are expected to have limited strength properties. Secondly, 15 the aerogels can be somewhat difficult to modify (chemically) for various commercial applications. Another disadvantage of the Hrubesh method is the use of the expensive supercritical fluid extraction procedure. Although alumina supports having densities 20 of 0.3 g/cc or less can be prepared with special processes, the porous material obtained possesses minimal cohesive integrity and, thus, it tends to crumble under pressure. In fact, under microscopic examination, such alumina supports appear to be 25 conglomerates or aggregates of particles held together by short-range electrostatic or hydrogen bonding forces.

Others have attempted to crosslink polymeric gel materials, such as chitosan. Japanese Patent 30 Publication No. 61-133143 published June 20, 1986, by S. Tokura and K. Seo disclose a heavy metal adsorbing agent which is made by dissolving low molecular weight chitosan in acidic water solution and coagulating said solution in a basic solution to obtain porous chitosan 35 and then crosslinking this using an organic

diisocyanate compound. The chitosan product is noted as having a surface area of $84.6 \text{ m}^2/\text{g}$.

SUMMARY OF INVENTION

5 This invention relates to a porous body derived from a polymeric material, said body having an open-celled 3-dimensional lattice structure, a density of less than about 1.0 g/cc (cubic centimeter) and a surface area equal to or greater than about $85 \text{ m}^2/\text{g}$.

10 This invention also relates to an article formed totally or in part from a porous body of this invention.

This invention also relates to composition comprising one or more porous bodies of the invention and at least one material other than said one or more porous bodies.

15 Further embodiments relate to a polymer composition comprising one or more porous bodies of this invention and at least one polymer material which is not a porous body of this invention as well as articles formed from such compositions.

20 Another embodiment of the invention relates to an apparatus for removal of a desired material from a fluid stream comprising one or more porous bodies of this invention and a vessel which comprises an inlet and outlet means for inflow and outflow of said fluid stream.

25 An additional embodiment relates to a method for the removal of a desired material from a fluid stream comprising the desired material comprising contacting a fluid stream with one or more porous bodies of this invention.

30 One of the novel methods of this invention relates to a method for the removal of one or more metals from a fluid stream containing the metal or metals, which

35

process comprises contacting said fluid stream containing one or more metals with one or more porous bodies of this invention. The methods for removal of metals provides an efficient technique for the removal of heavy metals, including precious metals and radioactive metals, such as uranium.

It is noted that the various materials and methods of this invention described herein can be used to remove inorganic and organic materials from fluid streams.

1. Gel - a colloid in which a dispersed phase is formed in a continuous phase, wherein said continuous phase is formed from a liquid and the colloid maintains a desired shape.
2. Pre-gel - colloid and solution having a dispersed phase in a continuous phase, said continuous phase formed from a liquid. A pre-gel is free-flowing and does not maintain a desired shape on its own.
3. Gel-forming material any material capable of forming the dispersed phase of a gel or pre-gel.
4. Gelling Solvent any material in the presence of which a gel-forming material can form a pre-gel or gel.
5. Hydrogel any gel-forming material which is capable of forming a pre-gel or gel in water.

5

6. Body a form of a 3-dimensional material having a size at least greater than a particle size of 0.5 cm in any dimension.

5

DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 is a schematic drawing which depicts a porous body of this invention and its open-celled 3-dimensional lattice structure.

Figure 2 is an electron micrograph of a porous body formed from sodium alginate.

Figure 3 is schematic drawing showing an apparatus having therein a plurality of the porous bodies of this invention.

Figure 4 graphs the results obtained in Example 4.

Figure 5 is a graph of the results obtained in Example 8.

Figure 6 is a graph of the results obtained in Example 9.

Figure 7 is a graph of the results obtained in Example 10.

Figure 8 is a graph of the results obtained in Example 11.

Figure 9 is a graph of the results of Example 12.

Figure 10 is a graph of the results of Example 13.

Figure 1 depicts a section of the open-celled 3-dimensional lattice of a porous body of this invention. The porous body 10 has pores 11 and 12 which form a continuous network of pores.

In Figure 3, an apparatus 20, is shown having an inlet means 21 and an outlet means 24. The apparatus 20 contains a plurality of the porous bodies (23) of this invention.

DETAIL DESCRIPTION OF THE INVENTION

As noted, one embodiment of the invention relates to a porous body derived from a polymeric material, said body having a 3-dimensional open-celled lattice structure formed from a crosslinked polymer and a density of less than about 1.0 g/cc and a surface area of at least about 85 m²/g as well as articles formed totally or in part therefrom. The term lattice as used herein refers to an open framework of crosslinked polymer. Open-celled emphasizes the nature of the lattice structure itself and that the inner walls of the lattice structure form a network of open cells throughout the body (See Figure 1). Figure 1 depicts a section of a porous body 10 of this invention, the lattice structure formed by the crosslinked polymer and pores 11 and 12 that form the network of open-cells throughout the porous body 10. The pores may vary in diameter and size. The porous body possesses one or more beneficial properties. These beneficial properties include the relatively low density and high surface area of the body as well as relatively high pore volume and relatively small pore diameter. In addition, the porous body has excellent strength characteristics as exemplified by compression yield. The numerous beneficial properties of the body provide a material with virtually unlimited uses, such as support materials, fillers, absorbents, adsorbents, filters, fibers, membranes and many other applications. The density as well as other properties of the body can be adjusted to specifications for particular applications of the article.

The novel porous body of this invention can take on virtually any desired form. For example, it can be formed as a bead, pellet, cube, box-like rectangular

shape, sphere, cylindrical body, such as a tube or fiber, or flat bodies such as sheets, membranes and coatings.

Generally, the body has a low density of less than about 1.0 g/cc. The density of the porous body is selected for the desired application as appropriate. In preferred embodiments, the density of the body is less than about 0.8 g/cc. In more preferred embodiments, the density is less than or equal to about 0.6 g/cc. In further preferred embodiments, the density is less than or equal to about 0.5 g/cc. In particularly preferred embodiments, the density is equal to or less than about 0.3 g/cc. In more particularly preferred embodiments, the density is equal to or less than 0.2 g/cc. In further preferred embodiments, the density is equal to or less than 0.15 g/cc. In alternative embodiments, the density can be as low as less than about 0.1 g/cc or even less than about 0.05 g/cc. However, preferably, the body has a minimum density which is at least sufficient to maintain the 3-dimensional lattice structure of the body. In many preferred embodiments of the invention, the body has a density of at least about 0.01 g/cc, and, preferably of minimum density of at least 0.02 g/cc.

As noted, the porous bodies are lightweight, i.e. low density, but the novel materials of this invention also have excellent surface area characteristics. The beneficial surface area characteristics of the body can play a substantial factor in the utility of porous bodies and articles formed therefrom. For example, with a first material having more surface exposed than other materials, the available surface area for attachment of active agents, filtration or adsorption of materials is increased in the first material. An increase in surface area per gram of a material often minimizes the

amount of material needed to perform a desired function. The ability of given amount of material to perform as an adsorbent can be viewed as a function of the amount of adsorption per gram of material. The more
5 surface area per gram, the better the material will function as an adsorbent.

Generally, the porous open-celled 3-dimensional lattice body has a surface area of at least about 85 m^2/g . Preferably, said surface area is at least about
10 $150 \text{ m}^2/\text{g}$. In further preferred embodiments, this surface area is at least about $200 \text{ m}^2/\text{g}$. In particularly preferred embodiments, the surface area is at least about $250 \text{ m}^2/\text{g}$. In more particularly preferred
15 m^2/g , with the surface area of choice being at least about $350 \text{ m}^2/\text{g}$.

The open-celled nature of the porous bodies of this invention can be further characterized in part by pore volume and pore diameter.

20 The following pore volumes are noted to be of interest for practice of this invention. Preferably, the pore volume is at least about 1 cc/g. More preferably, the pore volume is at least about 1.5 cc/g. In further preferred embodiments, the pore volume is at
25 least about 2.0 cc/g. In particularly preferred embodiments, the pore volume is at least about 2.5 cc/g. In more particularly preferred embodiments, the pore volume is at least about 3.0 cc/g. In alternative
30 cc/g. In the most preferred embodiments, the pore volume is at least about 4.0 cc/g.

The pore diameter can vary substantially to achieve a given pore volume. Generally, the open-celled lattice structure of the body has an average
35 pore diameter of at least about 50 Angstroms (\AA). In

preferred embodiments, the average pore diameter is at least about 100 Å. In more preferred embodiments, the body has an average pore diameter of at least about 200 Å. In particularly preferred embodiments, the average pore diameter is at least about 250 Å. In more particularly preferred embodiments, the average pore diameter is at least about 300 Å. In further preferred embodiments, the average pore diameter is at least about 350 Å. In alternatively preferred embodiments, the average pore diameter ranges from about 50 Å to about 500 Å.

In alternative embodiments of the invention, one can vary the average pore diameter to accommodate (or discriminate against) many different materials or specific applications. For example, in preferred embodiments of the invention one can use articles having an average pore diameter of about 150 to 400 Å to entrap or immobilize a specific molecule such as an enzyme within the pores of a shaped body. For other applications, such as forming insulation materials from materials of this invention, a relatively small pore (10 to 150 Å) may be desired. For applications in which rapid diffusion is important, one can use a relatively large pore diameter, as needed. Control of the pore diameter also permits one to selectively discriminate molecules which are not to enter the pores of the body.

It is important to note that as the density of the material is decreased, the average pore diameter is observed to increase; thus, there will also be a range of pore diameters associated with a given density. However, the pore diameter can be varied by employing a "ghost" mold or imprint technique. The "ghost mold" or imprint technique involves adding to the gel a material (prior to, during, or after gelation) which can be

removed from the gelled material at another period during processing. The ghost material creates a void of space when removed. It can be removed by conventional techniques known in the art, such as
5 dissolving or chemically etching the "ghost" material from the porous body derived from the gel-forming material.

Surprisingly, in spite of the relatively low density of the bodies and articles formed therefrom,
10 they also possess beneficial strength characteristics for a desired utility (e.g. support). The open-celled 3-dimensional lattice structure is believed to provide much of the strength. The porous body, e.g. a cube, pellet or bead, has a compressive strength such that,
15 when subjected to pressure the body does not fall apart or collapse. Basically, the porous bodies of this invention have a relatively low amount of yield. A yield measurement for compression corresponds to a stress-strain curve which is measured for a given
20 amount of pressure applied to a material of known dimensions. This curve reflects the amount of compression resulting from the applied pressure. See Sibilia's A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis VCM Publishers 1988, 273-275.

25 Preferably, the compression strength is equal to or less than 50% yield at 300 psi, pounds per square inch. In further preferred embodiments, the compression strength is equal to or less than 40% yield at 300 psi. In particularly preferred embodiments, the compression
30 strength is equal to or less than 25% yield at 300 psi. In more particularly, preferred embodiments, the compression strength is equal to or less than about 10% yield at 300 psi. In alternative embodiments, the
35 yield at 1000 psi.

In the embodiments of this invention, the porous bodies have densities of less than about 1.0 g/cc. It should be noted that the density of the body is indirectly proportional to the strength characteristics of that body. At higher densities, the yield measurement (at a given applied pressure for an article) will be less than a yield measurement for an article having a lower density.

As discussed above, the porous bodies of this invention are derived from a polymeric material. The polymeric nature of the material is believed to provide the 3-dimensional lattice structure of the porous body. The polymer chains form the basic framework of the porous body and these polymer chains are crosslinked to an extent sufficient to maintain the polymer chains in the desired configuration. The polymeric materials have functional groups along the polymer which can form covalent bonds with corresponding functional reactive groups of a crosslinking agent. The number of functional groups along the polymer is sufficient to provide a crosslinked density throughout the 3-dimensional lattice such that the crosslinked material forms an open-celled 3-dimensional lattice structure which remains intact after removal of solvent from the crosslinked gel. Preferably, at least 2% of the functional groups along the polymer are crosslinked.

Preferably, the porous body is formed from a natural or synthetic gel-forming polymer. Natural polymers are polymers that are present in nature and include polymers which are isolated from living organisms. Synthetic as used herein refers to non-naturally occurring polymers produced by chemical methods, chemically modified natural polymers as well as materials produced by recombinant techniques. In further preferred embodiments of the invention, the

porous body is formed from a hydrogel polymer, which may also be either natural or synthetic; however, natural hydrogel materials are preferred. In more preferred embodiments the hydrogel material is a protein, including glycoproteins, or a polysaccharide.

In additionally preferred embodiments, the polymer is a gel-forming material, such as a polysaccharide or protein. Illustrative of polysaccharides and proteins useful in the practice of the invention are chitosan, carrageenan, pectin, gelatin, collagen, locust bean gum, guar gum and agar. In further preferred embodiments, the gel-forming material is selected from naturally-occurring extracts. Illustrative of such materials are gelatin, chitosan and alginates, such as group I metal alginates, specifically sodium alginate, which is obtained from seaweed. Other useful gel-forming materials are conventional polymer gels used as thickeners, especially those which are used as additives in the food industry.

Synthetic polymers which may be used include polyacrylamides, polysulfones, polyols, such as polyvinyl alcohols and polyvinyl acetates and acrylate polymers, as well as crosslinkable polymers copolymers, such as polymethacrylates, polyvinylpyrrolidones and derivatives thereof. Preferred embodiments are directed to polymers formed from monomers which may be polymerized and crosslinked to produce hydrogels, such as the following monomers: the family of methacrylates including methyl methacrylate, methacrylic acid, hydroxyethyl methacrylate, hydroxyethoxyethyl methacrylate, hydroxydiethoxyethyl methacrylate, methoxyethyl methacrylate, methoxyethoxyethyl methacrylate, methoxydiethoxyethyl methacrylate, aminoethyl methacrylate propylene, glycol methacrylates and

derivatives thereof. Some crosslinking agents which may be used for these monomers include ethylene glycol dimethacrylate, other dimethacryl monomers, divinylbenzene, etc. Other monomers which may be
5 useful to form polymer hydrogels include vinyl alcohol, vinyl acetate, N-vinyl-2-pyrrolidone, sodium vinyl sulfonate, sodium styrene sulfonate, pyridine, acrylamide derivatives, acrylic acid derivatives, methylene-bis-acrylamide, crotonic acid, 2,4-
10 pentadiene-1-ol, etc. These monomers may be polymerized and crosslinked to form polymers, copolymers, block copolymers and graft copolymers by conventional methods as known in the art. See Peppas, N.A., Hydrogels in Medicine and Pharmacy, CRC Press,
15 Inc., Boca Raton, 1986.

In particularly preferred embodiments, the gel-forming material is a natural or synthetic form of gelatin, chitosan, alginates, agar or derivatives thereof. In more particularly preferred embodiments,
20 the gel-forming material is derived from gelatin, chitosan, alginate or derivatives thereof such as metal salts. In the case of alginate, the sodium salt is the most preferred.

The porous bodies of this invention are preferably
25 prepared by a novel process which employs a gel-forming polymer as a precursor material. Because a gel composition is predominantly a liquid, it has been difficult to remove the liquid component without causing the dispersed phase of gel-forming material to
30 simply collapse, creating a material having a density which is which is greater than 1 g/cc. Generally, any potential structure, formed by the gel-forming material within the gel is substantially destroyed upon removal of the gelling solvent. The present invention provides
35 a process which enables one to remove the gelling

solvent from a gel and also maintain the dispersed phase of the gel in order to form a porous body having an open-cell 3-dimensional lattice structure. Since the gel is constituted mainly of the gelling solvent, once the solvent is removed, the resulting body has a relatively low density (i.e. less than 1.0 g/cc).

One novel process for preparing the porous bodies of this invention comprises:

1. forming a gel of a desired configuration;
2. (i) preparing the gel for crosslinking by replacing the initial gelling solvent directly or indirectly with a crosslinking solvent which does not react with a crosslinking agent by employing a concentration gradient of solvent to replace the gelling solvent;
- (ii) adding an effective amount of crosslinking agent; and
3. separating the crosslinked body from the crosslinking solvent.

In the preferred embodiments, the process for preparing the articles of this invention comprises:

1. forming a gel of a desired configuration;
2. (i) preparing the gel for crosslinking by replacing the initial gelling solvent with one or more intermediate solvents by employing a concentration gradient, and then replacing the intermediate solvent with a crosslinking solvent;
- (ii) adding an effective amount of crosslinking agent; and
3. separating the crosslinked body from the crosslinking solvent.

In an alternative embodiment, the process for

preparing the articles of this invention comprises:

- (1) crosslinking the gel-forming material of the gel by adding thereto an effective amount of a crosslinking agent, which is not reactive with the gelling solvent of the gel.
- (2) removing the solvent from the crosslinked gel-forming material while maintaining the open-celled 3-dimensional lattice structure of the crosslinked gel-forming material to form a porous body which contains no or substantially no solvent.

The first step requires a gel as a starting material. Conventional methods of forming pre-gels or gels can be used. Some materials can be added to a gelling agent, and a free-flowing pre-gel naturally occurs. Many materials may require the addition of a pre-gel additive, which causes the formation of a pre-gel from the gel-forming material in the gelling solvent. Some pre-gels may require the use of a gelling agent to form a gel from the pre-gel state other gel-forming materials form a gel directly from a gel-forming material and gelling solvents. Other gel-forming materials form a gel directly from a gel-forming material and gelling solvents. In some instances, the gel-forming material forms a pre-gel or gel upon a gelling treatment step without a gelling agent. For example, agar will form a gel upon heating to at least about 80°C and cooling until gelation occurs. The methods of forming the pre-gels and gels are well-known in the art.

The starting amount of gel-forming material directly affects the density of the porous body. With an increase in the concentration of gel-forming material, the density of the porous body increases. An effective amount of gel-forming material is used. An

"effective" amount is the concentration of gel-forming material in a gelling solvent which is sufficient to form a gel in a desired amount of gelling solvent. The effective amount of gel-forming material will vary with the selected density of the porous body.

The choice of pre-gel additive used varies with the choice of gel-forming material. An effective amount of pre-gel additive is that amount which is sufficient to cause a given amount of gel-forming material to form a pre-gel in a gelling solvent. The effective amount will vary with the amount of gel-forming materials used according by the known methods of preparation.

Preferably, once the pre-gel is formed, the pre-gel is centrifuged to remove air bubbles which may form during mixing and forming the pre-gel. This step aids in obtaining a substantially homogeneous porous body. A non-homogeneous porous body may contain an abundance of voids which may decrease physical properties such as strength.

The first step of the process comprises forming a gel of a desired shape. Shaping may be carried out by any conventional methods known in the art. A pre-gel can be placed in a mold of any desired shape and then treated by conventional methods to form a gel. For example, a layer of the pre-gel can be placed on a flat surface to form a sheet. The pre-gel can be expressed through an aperture to form a filament fiber or tube. The pre-gel is treated as it is expressed through the aperture to form the gel. A layer of pre-gel can also be placed on a cylinder to form a tubular shape. Thus, shapes can vary substantially to form any desired configuration (tubes, cubes, rectangular shapes, sphere, such as beads, pellets, sheets, which may be in the form of membrane).

Preferably, once a pre-gel is placed in a mold or shaped as desired, it is preferably exposed to a gelling agent to set or coagulate the gel in order to maintain the desired shape. A gelling agent interacts with strands of the gel-forming material of the pre-gel to orient the strands in an ordered state.

The pre-gels can be exposed to a solution of an effective amount of gelling agent. As used herein, an effective amount of gelling agent is that amount of gelling agent which is sufficient to set or coagulate the pre-gel such that the desired shape is maintained. As a gel the shape is no longer in a free-flowing state; it is self-standing, yet it is not in solid state. Appropriate amounts of gelling agent will vary in amount with the amount of each gel-forming material; however, each gel can be prepared by conventional techniques known in the art. For example, for sodium alginate, preferably, at least about .05 molar concentration of gelling agent is used. More preferably, a concentration of at least about 0.1 M of gelling agent is employed. In further preferred embodiments, the concentration of gelling agent is at least about 0.2M.

The setting or coagulation of the pre-gel step takes place over time. The amount of time required for this gelling to take place is dependent upon the diffusion of the gelling agent throughout the gel. The gel's viscosity (resulting from the amount of gel-forming material used in forming the gel) generally dictates the length of time needed for the movement of the gelling agent throughout the gel. The higher the concentration of gel-forming material in the gel, the longer the diffusion time will be. Gelling time may also involve a molecular rearrangement of the gel-forming material. To some extent the re-arrangement

will occur simultaneously with the diffusion of the setting agent through the gel. This re-arrangement may also continue to occur after diffusion of the gelling agent through the gel. It is believed that without
5 diffusion of the gelling agent throughout the gel, shrinkage or collapse of the gel can occur during the downstream process steps of forming the porous body. With the onset of shrinkage, density may increase (as surface area decreases) to a point above a desired
10 level.

The choice of gelling agent will vary with the type of gel-forming material used therein. The gelling agent can be any agent which is reactive with the gel-forming material to set or coagulate the pre-gel. Often
15 the gelling agent will be inorganic or organic acid or base, e.g. for chitosan and gums. On the other hand, in the case of alginate, an inorganic or organic cationic material is used to ionically bond the carboxylic acid moieties of the polymer strands of the
20 alginate. Preferably, the gelling agent for alginate is a dicationic or polycationic inorganic or organic material which is able to ionically bond the carboxylic acid moieties of two adjacent polymer strands.

Sodium alginate can be gelled using organic acids
25 or inorganic materials, such as di- or polycationic metals. The organic acids used for gelling alginate, e.g. sodium alginate, can vary widely. Illustrative such acids are acetic acid, propanoic acid, butanoic acid, benzoic acid, oxalic acid, malonic acid, succinic
30 acid adipic acid, glutaric acid, maleic acid, phthalic acids and derivatives thereof. Preferably, a dicationic metal or a dicarboxylic acid is employed in order to link two strands of gel-forming material together. Cationic ions include ionic forms of and of
35 the following: Al, Ba, Ca, Mg, Sr, Cr, Cu, Fe, Mn, and

Zn. Most of the transition metals in the cationic form of X^{2+} or more can also be employed. Preferably the cationic metal is a cationic form of Ca, Ba or Cu.

The gelling agent or process used to gel
5 the pre-gel depends on the gel-forming material used. For example, although chitosan is initially forms a pre-gel in acid solution, the chitosan is coagulated or set in a solution containing base to form a gel. Preferably, for chitosan, the solution of gelling agent
10 is a dilute solution, which is at least about 2% base. In further preferred embodiments, the base solution has a concentration of at least 5% base. In particular preferred embodiments, the base is solution at least about 10% base. Inorganic and organic bases may be
15 employed dependent on the gel-forming materials selected. One inorganic base typically used is sodium hydroxide.

An alternative to using a gelling agent is a gelling treatment process. Illustrative of such a
20 process is a rapid cooling treatment process. Such a process may be used in addition to a separate gelling technique. The rapid cooling technique, involves forming a pre-gel or gel and dropping the pre-gel or gel into a solvent bath which has been cooled to a
25 temperature at least above the freezing point of the gelling solvent used in forming the gel. For hydrogel materials, generally, water alone is not used as a gelling solvent for the rapid cooling technique since water will freeze and will not diffuse out. Generally,
30 a water/organic solvent mixture is used for applying the rapid cooling technique to hydrogels. In the case of alginate, a water/ethylene glycol (having at least about 25% ethylene glycol or organic solvent) can be used as the gelling solvent. The pre-gel or gel is
35 then placed in a cooled bath of acetone. The acetone

replaces the water/ethylene glycol solvent.

In the second step of the process of this invention, the gel is prepared for crosslinking by replacing the initial gelling solvent with a crosslinking solvent. The gelling solvent can be replaced directly with a crosslinking solvent or indirectly with one or more intermediate solvents and then with a crosslinking solvent. The crosslinking solvent should be miscible with the gelling solvent or intermediate solvent if an intermediate solvent is employed. The crosslinking solvent should also be non-reactive with gel-forming material and crosslinking agent. The surface tension of the crosslinking solvent can be less than, greater than or equal to the surface tension of the gelling solvent. Preferably, the crosslinking solvent has a surface tension substantially equal to the gelling solvent. This would obviate the necessity for solvent exchanges over a concentration gradient as discussed infra. In alternative embodiments, the crosslinking solvent has a surface tension which is less than the gelling solvent. In such embodiments, the crosslinking solvent may have a surface tension which is less than or greater than that of the intermediate solvent. In more preferred embodiments, the crosslinking solvent has a surface tension which is less than about 75 dynes/cm. In further preferred embodiments, the crosslinking agent has a surface tension equal to or less than about 50 dynes/cm. In particularly preferred embodiments, the crosslinking solvent has a surface tension equal to or less than 40 dynes/cm. In more particularly preferred embodiments, the crosslinking solvent has a surface tension equal to or less than about 30 dynes/cm.

Illustrative of solvents useful in the practice of the invention are chloroform, dimethyl sulfoxide,

pyridine and xylene. In many of the preferred embodiments, the crosslinking solvent is an aprotic organic solvent.

5 In alternative embodiments in which a crosslinking solvent has a surface tension greater than that of the gelling solvent, a concentration gradient as described supra is employed to replace the gelling solvent with the crosslinking solvent.

10 In many cases, a crosslinking agent may be reactive with a gelling solvent therein, the gelling solvent should be substantially, if not completely, removed from the gel prior to crosslinking. Reaction of the gelling solvent and crosslinking agent can diminish the crosslinking of the gel-forming material
15 and/or prevent removal of the gelling solvent from the crosslinked gel. For example, the water in a hydrogel will react with a crosslinking agent such as, tolylene diisocyanate (TDI). The replacement of the gelling solvent with the crosslinking solvent is generally referred to herein as a solvent exchange step. The
20 actual exchange to the crosslinking solvent from the initial gelling solvent may comprise one or more exchanges of the gelling solvent with an intermediate solvent or solvents prior to replacing the intermediate
25 solvent with the crosslinking solvent.

Preferably, the solvent exchange process comprises replacing an initial gelling solvent, e.g. water, with an intermediate solvent of low surface tension, e.g. acetone. The intermediate solvent is selected such
30 that is miscible with both the gelling solvent and with the subsequent intermediate solvent or crosslinking solvent. Preferably, the intermediate solvent has a surface tension which is lower than that of the gelling solvent. In more preferred embodiments the
35 intermediate solvent has a surface tension of less than

75 dynes/cm. In further preferred embodiments, the intermediate solvent has a surface tension equal to or less than about 50 dynes/cm. In particularly preferred embodiments, the intermediate solvent has a surface
5 equal to or less than about 40 dynes/cm. In more particularly preferred embodiments, the intermediate solvent has a surface which is equal to or less than about 30 dynes/cm.

It is noted that if a crosslinking solvent has a
10 surface tension greater than that of the gelling solvent, preferably, if an intermediate solvent is used the intermediate solvent has a surface tension which is less than the surface tension of the crosslinking solvent and greater than the surface tension of the
15 gelling solvent.

If more than one intermediate solvent is used, then the intermediate solvent need only be miscible with the solvent used prior and the solvent used subsequently. For example, in the case of hydrogel,
20 water can first be exchanged with acetone, which is miscible both with water and with a subsequent crosslinking solvent such as toluene. Acetone is one of the preferred intermediate solvents because of several considerations. Acetone is readily available and is
25 relatively innocuous. It is also soluble in water and toluene. Other solvents which can be used include alcohols, such as methanol, ethanol, propanol and butanol, acetates, e.g. methyl and ethyl acetate, DMSO, DMF etc. Toluene is often selected as a solvent
30 for crosslinking because it is an aprotic solvent with minimal affinity for water. It is also relatively non-reactive with the crosslinking reagents used herein.

In order to maintain the structure of the gel, without causing the shrinkage or collapsing of the gel
35 upon removal of the gelling solvent, care must be taken

when replacing the gelling solvent with the intermediate solvent. There may also be a need for a number of gradual solvent exchanges using the same intermediate solvent at various increasing concentrations, i.e. concentrations of intermediate solvent in solvent used prior or gelling solvent. The solvent exchange of the same solvent at gradual intervals is herein referred to a solvent exchange over a concentration gradient. The concentration gradient can be used to decrease stepwise the surface tension of the liquid component within the gel. Generally, an effective concentration gradient is an interval of changes in concentration of intermediate solvent which does not cause a collapse of the gel structure to the extent that the porous body cannot be formed or has a density greater than 1g/cc. If the gel collapses, a product of low density is not achievable. The set gel is exposed to one or more intermediate solvents in a graduated fashion employing an effective concentration gradient in order to avoid substantial shrinkage of the gel. More preferably, an initial concentration of intermediate solvent should range from about 5 to about 25% and the solvent exchanges over the concentration gradient can then take place with increases in concentration of 10% or more. The intermediate solvents are usually a mixture of the intermediate solvent and the gelling solvent until 100% intermediate solvent is exchanged.

In further preferred embodiments, the concentration gradient comprises employing an initial concentration ranging from about 10 to 25% and then the concentration of the intermediate solvent is stepped up at increases of from about 15 to about 25%. An incremental increase of 20-25% is particularly preferred to minimize the number of solvent exchanges.

Once a substantially complete exchange of intermediate solvent for the initial gelling solvent is conducted, the intermediate solvent can generally be exposed directly to 100% of the crosslinking solvent. Although
5 it is theorized that for most gel-forming materials no gradient is required for the exchange from the intermediate solvent to the crosslinking solvent, there may be a situation where a concentration gradient is used for the exchange of an intermediate solvent and a
10 crosslinking solvent. Preferably, once the exchange to the crosslinking solvent is performed, a wash step is performed using the crosslinking solvent to remove any traces of intermediate solvent or initial gelling solvent which might interfere with the crosslinking
15 reaction.

For each solvent exchange step, one should allow sufficient time for the replacement solvent to reach equilibrium. Equilibrium is the point at which the concentration of the replacement solvent inside the gel
20 is in equilibrium with the concentration of the replacement solvent at the outer surface of the gel. Preferably, at least one solvent exchange is performed. In many of the preferred embodiments at least two solvent exchanges are performed. The number of solvent
25 exchanges may vary thereafter from 2 to 10. For any exchange protocol, one attempts to minimize the number of steps used and the amount organic waste generated in each batch of exchanges. Generally, intermediate waste is reused, redistilled or separated to recover the
30 solvents.

In alternative embodiments, additional techniques may be performed to prepare the gel for crosslinking. These techniques may be performed in addition to or instead of the solvent exchange processes. Although,
35 these processes may be used instead of the solvent

exchange, it may be preferable to perform at least one solvent exchange during or prior to such techniques. Illustrative of such alternate techniques are freeze-drying and supercritical fluid extraction. Freeze-drying is advantageous since a solvent exchange procedure should not be necessary. On the other hand, a supercritical fluid extraction can also be beneficial since water can be exchanged by this method with or without the need for intermediate solvent exchanges.

Freeze drying is a well-known procedure which is frequently used in the food industry to dry a material. A sample to be freeze-dried is a first cooled to a temperature below the freezing temperature of the solvent in which the gel-forming material is dissolved and then subjected to vacuum drying by methods known in the art. This causes the solid crystals to sublime.

Another technique which can be used in addition to or instead of the solvent exchange method is a supercritical fluid extraction process. Basically, this process involves extractions of the gelling solvent or intermediate solvent at high pressure using supercritical CO₂ in the liquid phase. Supercritical CO₂ is non-polar and can replace the solvent present in the gel. When the pressure is released, the CO₂ is evacuated from the porous material. This technique can be used in a similar way to that which is currently used for the preparation of inorganic aerogels, a method known in the literature. In using the freeze-drying method or supercritical extraction method, the dried material is then exposed to a crosslinking agent. The crosslinking agent can be provided as a solution or in a gas phase to form a crosslinked porous body. The solvent used in forming a solution of crosslinking agent can vary widely. Such a solvent or gas acts as a

carrier vehicle for the crosslinking agent. Obviously, the carrier vehicle should be inert to the gel material and capable of solubilizing the crosslinking agent. The supercritical fluid extraction method may be a
5 preferable procedure for making materials of very low density materials, i.e. less than about 0.05 grams per cc.

After the solvent exchange or alternative procedure for the solvent exchange is the crosslinking
10 of the molecular polymer lattice of the gel-forming material. The choice of crosslinking agent will vary with the selection of gel-forming material. Similarly, the amount of crosslinking agent will vary with the amount of gel-forming material present in the set gel
15 and the amount of crosslinking desired. The crosslinking agent is selected which is reactive to the functional groups present in the polymer backbone of the gel-forming material. Basically, any number of well-known chemical crosslinking agents can be selected
20 for use in the crosslinking step. Illustrative of a crosslinking agent is the use of a diamine or polyamine as linkers for crosslinking hydroxyl and/or carboxylic moieties along a polymer backbone. For the purposes of this invention, often used are diisocyanate compounds.
25 The diisocyanate compounds can be aliphatic or cycloaliphatic or aromatic. Aromatic diisocyanates, such as 2,4-tolylene diisocyanate, are preferred. In addition to aliphatic and aromatic diisocyanate crosslinking agent, many other compounds might find use
30 for crosslinking hydroxyl-containing polymers. Examples of such compounds include diepoxides, epichlorohydrin, aldehydes and dialdehydes, trimetaphosphates, vinyl sulfones, urea-formaldehyde systems and, di-halogenated aliphatics. Specific
35 compounds include bis(hydroxymethyl)ethylene urea,

N,N'-methylenebisacrylamide, 1,3,5-trichloro- and 1,3,5-triacryl s-triazine.

The final step of the process is to isolate the crosslinked polymer body from the crosslinking solvent. The fluid phase of the gel can be removed by a variety of techniques. A mixture of crosslinking solvent, any remaining unused crosslinking agent or side products of the crosslinking reaction may be simply drained from the solid crosslinked product. The reaction mixture containing the crosslinking solvent can also be removed by subjecting the crosslinked material to a vacuum step. Preferably, the solid crosslinked material that results from a crosslinking step is isolated and dried within a vacuum oven at a temperature of at least 20°C at a vacuum at least about 10 to 50 lbs. vacuum. The drying conditions are selected in order to effect rapid evaporation of any leftover solvents or volatile crosslinking agents inside the crosslinked gel body.

One of the additional advantages of the porous bodies of this invention and articles formed therefrom is the diversity of chemical modification which can be performed on the gel-forming prior to, during or after isolating the open-celled porous cross-linked body. The gel-forming materials have functional groups, such as -OH, -COOH, -OSO₃ and -NH₂ which can be chemically modified by conventional reagents in the art. The number of functional groups which can be derivatized by chemical modification depends on the number of functional groups of the gel-forming material which are involved in the crosslinking. With less crosslinking, additional functional groups can be available for a desired chemical modification. The numerous modifications which can be performed on the functional groups of a gel-forming material make the range of applications for the porous bodies and articles of this

invention almost endless. The articles can be modified for storage and transport of chemicals, for specific support applications, e.g. catalytic reactions or filter media, for insulation applications and for separation techniques. Alginic acid contains a substantial number of carboxyl groups, and chitosan contains a significant amount of free amine groups, both which are easily derivatized by numerous reagents. Both materials also contain abundant hydroxyl groups, which are available for chemical modification. Even if one crosslinks these materials using hydroxyl-specific reagents such as diisocyanates, sufficient free hydroxyls can survive the process intact and should be accessible for further reaction.

15 An additional embodiment of the invention relates to a method for the removal of one or more materials from a fluid stream comprising contacting the fluid stream with one or more of the porous bodies of this invention. Inorganic or organic materials can be removed. The porous bodies can be of any desired shape which is desired for a particular application.

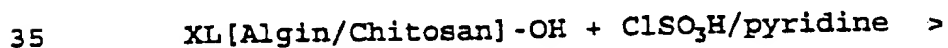
20 One of the novel methods of this invention relates to a method for the removal of one or more metals from a fluid stream containing the metal or metals, which process comprises contacting said fluid stream containing one or more metals with one or more porous bodies of this invention. The methods for removal of metals provides an efficient technique for the removal of heavy metals, including precious metals and radioactive metals, such as uranium. The porous bodies can be placed in a vessel having an inlet and outlet means allowing for the inflow and outflow of a fluid stream.

30 The porous bodies can be loaded (placed) in a vessel, which may be an open flow-through column or a

closed reactor, in any conventional manner. They can be used in a stirred tank reactor, fixed bed reactor or fluidized bed reactor. These types of reactors are well-known in the art. Hydrogels, such as sodium alginate and chitosan are known for their ability to bind metals. Normally, physical properties of these materials prevent their convenient implantation in metal remediation of aqueous wastestreams. However, when the gels are formed into porous bodies as described in this invention, they possess a physical form suitable to any type of column or reactor.

Novel methods of this invention relates to a method for the recovery of one or more metals from a fluid stream containing the metal or metals, which process comprises contacting said fluid stream containing one or more metals with one or more porous bodies of this invention and recovering the one or more metals. Recovery of the metals from the porous bodies can be accomplished by conventional means in the art. Metals can be separated from the porous bodies by passing a solution over the porous bodies which causes the metals to detach from the porous bodies. The metals can be removed together or selectively by varying the pH of the recovery solution. The methods for removal of metals provides an efficient technique for the recovery of heavy metals, including precious metals and radioactive metals, such as uranium.

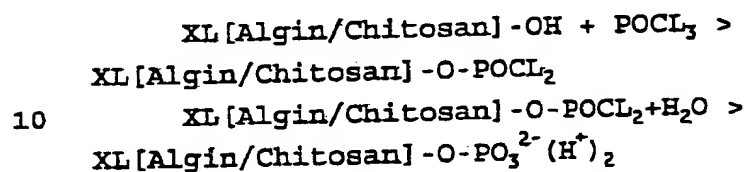
One application is the use of the materials of this invention as ion-exchange resins. For example, a porous body derived from chitosan or alginate can be converted to a cation exchange resin by derivatizing free hydroxyl groups with chlorosulfonic acid/dry pyridine to yield the following derivative:



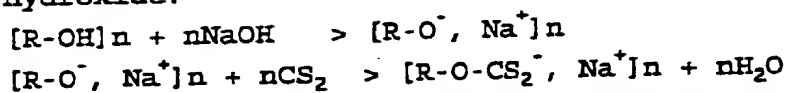
$\text{XL}[\text{Algin/Chitosan}] - \text{OSO}_3^- + \text{pyridine.HCL}$

wherein XL = crosslinked

Another example would involve the addition of a
 5 phosphate ester across free hydroxyl groups in alginate
 or chitosan, using phosphorus oxychloride/pyridine:



Algin or chitosan xanthates may also be prepared
 by the reaction of crosslinked material with carbon
 disulfide in a concentrated solution of sodium
 15 hydroxide:



wherein R is a gel-forming material having
 plurality of OH groups.

20 These derivatization chemistries only serve to
 point out the varied possibilities for introducing ion-
 exchange capacity. Many different chemistries for
 making anionic/cationic ion-complexing resins are well-
 known in the art as well as other derivatization
 25 chemistries for other applications.

Alternatively, one could couple a polymer which
 possesses additional functional groups to the porous
 body and then derivatize these functional groups as
 described above. In this way, one could substantially
 30 increase the versatility of the porous body to perform
 a desired function.

The backbone of the gel-forming material can also
 be derivatized in a myriad of other ways. For example,
 the hydrophobic/hydrophilic index of the material can
 35 be altered by derivatization of available hydroxyl

groups with a hydrophobic or hydrophilic compound. For example derivatizing hydroxyl groups with phenyl isocyanate would yield a more hydrophobic material than the unmodified crosslinked gel.

5 The crosslinked porous materials of this invention can also be used as a carrier or support matrix for active agents. An active agent is a natural or synthetic material which has an activity to perform a reaction or function. Active agents can be added at
10 any time during the preparation of the crosslinked porous body or after preparation of the porous body, e.g. as a coating. In preferred embodiments, the active agent is mixed with a selected gel-forming material without a substantial loss of its activities, and the
15 combined composition is then gelled and crosslinked pursuant to the process of this invention. The active agent within the crosslinked porous body can then be used in applications where the properties of the porous body, such as strength, porosity or low density, are
20 needed. Illustrative of active agents which have limited use because of their physical attributes are various biologically derived materials, which are either whole cells or fractions thereof, that possess the ability to sequester various metals with unexpected
25 selectivity and capacity. A drawback has always been the physical form of these materials; either they were in powdered form or in the form of a gelatinous mass. One can put these complexing agents into a useful form so as to serve a practical industrial function by
30 entrapment within and/or attachment on the gel-forming materials.

The crosslinked porous bodies of this invention, whether modified or not, have low density and other excellent physical characteristics, such as a desirable
35 pore volume and/or pore size. Practically, this means

that there is a great deal of empty space within the material which can be utilized to hold or contain other materials which can be added to it. A factor which renders this property of great commercial interest is that, despite their low density and useable internal volume, the crosslinked have beneficial strength characteristics. One way to exploit the unusual properties of the porous bodies of this invention is to use the empty space for absorption of materials. For example, the porous body can be impregnated with the an active agent to facilitate and/or enhance the absorption of a desired material.

Another way that crosslinked porous bodies of this invention can be employed is to introduce additives, such as antibacterials, plasticizers, stabilizers, antioxidants, etc., into plastics materials by adding these additives within a crosslinked gel as microcapsules. Currently, plastic additives are physically mixed into precursor materials at some point during the processing. The net effect of this is to weaken the modulus of the polymer material because of mitigation of the structural components of the mixture. This loss in strength requires that structural fillers and reinforcements also be added to make up for the weakening effects of the additives. By loading the porous body with additives to form microcapsules, and adding these microcapsules to the plastics precursors, the overall weakening effects of the addition the additives should be much less than when the additives are added directly since the additives enclosed within the microcapsule are segregated from the structural components of the plastic. Furthermore, the microcapsule can be modified to control the release of specific amount of additive, thereby increasing the useable lifespan of the plastic. One limitation of

most plastics is that when the additives are exhausted from them, due to migration to the surface and loss, the plastic loses the properties conferred onto it by that additive. Thus, plastics can be improved by
5 controlling the rate of loss of an additive, such as an antioxidant or plasticizer.

Compositions with enhanced capacity and/or selectivity for a metal or metals may be formed by adding active agents which are metallophilic materials
10 to the gel-forming compositions. Metallophilic as used herein refers to materials having a beneficial metal-binding ability. These metallophilic materials may be naturally-occurring biological materials or synthetic compounds known in the art for use in metal removal and
15 recovery, such as oximes. Preferably, the metallophilic materials possess a metal-binding ability which is sufficient to remove the metal or metals from a desired fluid stream. In preferred embodiments, the metallophilic materials are naturally-occurring
20 biological materials. Compositions comprising naturally-occurring biological materials and at least one porous body of this invention are referred to as biocompositions. A wide range of biocompositions can be made by incorporating bioactive materials into the
25 alginate/chitosan crosslinking mixture. Illustrative of such materials are activated sludge, blue-green algae, tannic acid, humic acid, and other biological materials. Such materials can be mixed in with a gel-forming material. The gels are then solvent exchanged
30 and chemically crosslinked essentially as previously described. By carefully selecting additive components in this way, a family of new bioabsorbents tailored to the efficient treatment of specific metal-bearing wastestreams can be introduced.

35 Another field for application of the materials of

this invention is carbonization. Natural gas is a clean energy source, which is abundant in this country. One factor which precludes its use as a fuel for automobile engines, and other engines which currently
5 use petroleum-based fuels, is difficulty in the safe storage and transport of the gas. It has been found that carbonization of certain polymers produces materials which adsorb or immobilize natural gas. The gas, when adsorbed onto solid carbon materials, is much
10 less hazardous, and it's even feasible to consider the use of adsorbed natural gas to power motorized vehicles. Unmodified or modified forms of the crosslinked porous bodies of this invention can also absorb and deliver natural gas.

15 The crosslinked gel of this invention can also be used as templates. If the crosslinked gel has a physical limitation in view of a particular use, a template application may be used to incorporate beneficial properties of the crosslinked gel into
20 another material. For example, the gel can be used as a template onto which a layer of inert inorganic material of superior strength or heat resistance may be deposited. After deposition of the inorganic crust, then the gel template may be etched away, or chemically
25 digested for removal, leaving a 'casting' of inorganic material which retains the pore characteristics and large surface area of the original template. One template technique is noted as follows: 1) polymerize styrene onto the inner surfaces of crosslinked
30 hydrogel, in effect forming a skin impression of all the pores and surfaces of the template, 2) deposit a layer of carbon onto the styrene polymer, 3) silanize the carbon layer and heat slowly to about 300 C. This should form a layer of silicon carbide, even at this
35 low temperature. The crosslinked polysaccharide can

then be acid etched away, or chemically digested with peroxides, etc. Silicon carbide is an extremely strong material, which can serve as an excellent catalyst support. The high surface area properties of the
5 template crosslinked hydrogel, combined with its ease of removability, make these materials ideal candidates for use as templates. The following examples are merely illustrative of our invention and should not be considered limiting in any way.

10

Procedures for Measuring Properties of the Materials

Surface areas were determined by nitrogen adsorption. Samples were first degassed for 16 hours in a helium atmosphere at 50°C. Adsorption/desorption
15 measurements were made on a Quantasorb sorption systems, a continuous flow gas chromatographic instrument, manufactured by Quantachrome Corp., Syosset, NY. Values reported are based on single point measurements at liquid nitrogen temperature, 78K, and
20 0.3 partial pressure of nitrogen in helium with a total flow rate of 20 cm³/min. The surface areas were calculated using the BET (Brunauer, Emmett and Teller) isotherm following the procedure recommended by the equipment manufacturer.

25 The apparent bulk density, pore volume and average pore diameter were determined by mercury porosimetry. Samples were first degassed for 16 hours in a helium atmosphere at 50°C. Measurements were made on a Autopore 9210 mercury porosimeter manufactured by
30 Micromeretics, Norcross, GA. Measurements were taken over the pressure range 20 to 60,000 lb/in² (138,000 to 410,000,000 Pa) at 60 points with roughly equal logarithmical spacing. Pressures are converted to pore diameters via the Washburn equation where the surface
35 tension of mercury, 485 dyne/cm, and the contact angle,

140°, are assumed. The corresponding pore diameters go from 10 μm to 3.6 nm. The apparent bulk density is measured at 20 lb/in² (138,000 Pa). The pore volume includes those pores filled as the pressure changes over the range of the experiment. The average pore diameter is defined as four times the ratio of the pore volume to the total pore area, where the pore surface for pores of a given diameter is calculated from the incremental pore volume assuming cylindrical shape. Procedures followed for operation and analysis were those recommended by the manufacturer of the porosimeter.

Generally, the procedure used for determination of compressive properties of the crosslinked materials is that described in the 1982 ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS; Part 36, Plastics- Materials, Film, Reinforced and Cellular Plastics; High Modulus Fibers and Composites: pp. 169-172, ASTM Designation: D 1621 - 73 (Reapproved 1979): ASTM, Philadelphia, PA. This procedure provides information regarding the behavior of rigid cellular materials under compressive loads. Deformation data can be obtained, and from a complete load-deformation curve it is possible to compute the compressive stress at any load, and to compute the effective modulus of elasticity. The procedure is described briefly, as follows: Cubes of crosslinked material were measured in all dimensions to an accuracy of +/- 1%, and placed between the mounting plates of a Universal Instron Machine. A load was applied to the specimen in such a manner that it was uniformly distributed over the entire loading surface of the specimen. The rate of crosshead (deflection) movement was 0.1 +/- 0.01 in./min. As loading pressure was applied, specimen deformation was measured, and the amount of deformation was recorded using an automatic

recorder. The resulting compressive stress-strain diagram, in which values of compressive stress are plotted as ordinates against corresponding values of compressive strain as abscissas, were used to describe the compressive properties of the crosslinked materials disclosed herein.

EXAMPLE 1

1. PREPARATION OF A POROUS BODY (MATRIX) FROM CROSSLINKED ALGINATE

Five grams of sodium alginate were added to 100 ml distilled water to yield a 5% solution. After addition of the sodium alginate, the solution was allowed to hydrate for 16 hrs. The fully hydrated polymer was then centrifuged to eliminate air bubbles. The viscous solution was exposed to a 0.2M calcium chloride solution to set or coagulate into a gel. Following completion of the setting step, the gel was cut into cubes of about 1 cc volume and then calcium alginate cubes were then washed thoroughly in water to remove excess calcium chloride and the calcium alginate cubes were exposed to a solution comprised of 25% acetone in distilled water (v/v). After equilibration, the 25% acetone water solution was decanted and replaced with a 50% acetone/water solution. The 50% acetone/water solution was decanted after equilibration and replaced with 75% acetone/water. Following equilibration in this solvent mixture, the solvent mixture was replaced with 100% acetone. The cubes were then equilibrated in 100% toluene, and crosslinked by the addition of 3.3 ml of 2,4-tolylene diisocyanate (TDI). Triethylamine was added as a base catalyst. The solution was heated to 100-110°C, and allowed to react for about 16 hrs. Following crosslinking, the material was washed in fresh toluene and dried in a vacuum oven.

The following table lists various physical properties of the final product.

PROPERTIES OF THE CROSSLINKED ALGINATE

5	Apparent Bulk Density	0.164 g/cc
	Surface Area	380 m ² /g
	Pore Volume	2.97 cc/g
	Average Pore Diameter	365 Angstroms
	Compressibility	10% yield at 347 psi

10

EXAMPLE 2

PREPARATION OF A POROUS BODY FROM CROSSLINKED
CROSSLINKED ALGINATE (Scale-up)

30 grams of high viscosity sodium alginate were
15 added to 600 ml distilled water. The viscous 5% Sodium
alginate solution was allowed to hydrate for 16 hr.
The solution was then centrifuged at 2000 RPM for 30
min to remove air bubbles. Calcium chloride solution
(0.2 M) was then poured over the viscous hydrocolloid
20 solution to form the gel. The gel was allowed to set
for 16 hr., and the fully set gel was then sliced into
cubes of approximately 1 cc volume. The cubes were
then washed and solvent exchanged as described in
Example 1. The exchanged material was crosslinked with
25 20 ml of 2,4 -tolylene diisocyanate in the presence of
a catalytic amount of triethylamine. Crosslinking was
performed at a temperature of 100 -110°C, as described
in Example 1. Following crosslinking, the material was
washed in fresh toluene, and dried in a vacuum oven.
30 The apparent bulk density and surface area of the final
material was then determined.

EXAMPLE 3**PREPARATION OF A POROUS BODY FROM CROSSLINKED CHITOSAN**

5 grams of chitosan flakes were dissolved in a solution of dilute acetic acid (96 ml distilled water + 3.75 ml glacial acetic acid). The flakes were allowed to fully hydrate, and the viscous solution was centrifuged to remove air bubbles. The gel was then made by contacting the viscous hydrocolloid with a solution of 10% (w/w) sodium hydroxide for 24 hr. The gel was then sliced and washed in distilled water to remove excess NaOH solution. The washed slices were then solvent exchanged into toluene as described in Example 1, and crosslinked with 2,4-TDI as described above. The crosslinked product was then dried in a vacuum oven, and ground to a powder (40 mesh or less). The table below lists the physical properties of the final product.

PROPERTIES OF CROSSLINKED CHITOSAN

20	Apparent Bulk Density	0.0877 g/cc
	Surface Area	364 m ² /g
	Pore Volume	4.386 cc/g

EXAMPLE 4**OPTIMIZATION OF THE SOLVENT EXCHANGE PROCEDURE
USED TO PRODUCE LOW-DENSITY POROUS BODIES
FROM CROSSLINKED HYDROGELS**

In order to optimally crosslink hydrogel materials with many suitable industrial crosslinking agents, the water in the initial hydrogel is replaced with a crosslinking solvent. We have chosen toluene as a suitable representative crosslinking solvent. Prior to replacing the water with toluene or another crosslinking solvent, it is often advantageous to replace the water with an intermediate solvent which is

aprotic and has a surface tension less than that of water and above that of the crosslinking solvent. Acetone was selected as an intermediate solvent. It is was observed that abrupt exposure of a hydrogel to high acetone concentrations resulted in partial shrinking of the gel, which should be avoided to maintain a low density material. In order to minimize solvent use without substantially shrinkage the gel, the maximum step-size increase in concentration of intermediate solvent (in water) sustainable by the gel without collapse had to be determined. This was done by making four crosslinked gels using the same materials except that different concentration gradients were used to achieve the replacement of water with pure acetone. For an example, the water of the hydrogel was replaced directly with pure acetone (100%). In the other three samples, concentration gradients of 10%, 25% and 50% were used. For each gradient, the concentration of intermediate solvent (acetone) in the hydrogel was increased incrementally to 100%, e.g. nine equal incremental steps from 10% acetone in water to reach 100% acetone in the gel. To assess gel shrinkage, the initial pellet diameters of a representative population ($n = 10$) were measured, and the pellets were then exposed to the next step up in acetone concentration. The pellet diameters were remeasured after a 15 minute equilibration period and the process was repeated until the pellets were in 100% acetone. Finally, the pellets were placed directly into 100% toluene (the final solvent for crosslinking), or washed further with fresh acetone before exposure to toluene. The results shown in the Figure 4, indicated an unambiguous relationship between step-size and gel shrinkage. Exposing the pellets directly to 100% acetone resulted in a greater than 60% reduction in volume. Taking the acetone

41

concentration to 100% in two steps (50%/step) resulted in less than about 25% shrinkage. About 24% shrinkage was observed in pellets taken to 100% acetone in four steps (25% step); whereas increasing the acetone to 100% in ten steps (10% each step) resulted in only about 20% shrinkage of the gel. Furthermore, it was found that the pellets could be exposed directly to 100% toluene with little additional shrinkage. The complete changeover to acetone, therefore, may be effected in as little as four incremental steps (25% acetone/water, 50% acetone/water, 75% acetone/water, 100% acetone). This stepwise solvent exchange results in a practical approach to minimize solvent use. Also, since the exchanges are carried out in a batch format, spent wash solutions may be reused for subsequent exchanges. These results are important because they mean that complete exchange from water to toluene may be performed using minimal solvent quantities, and without generating enormous amounts of organic solvent waste.

EXAMPLE 5

PREPARATION OF ULTRA-LOW DENSITY POROUS BODY FROM CROSSLINKED ALGINATE

A 0.25% solution of sodium alginate was fully hydrated in 100 ml of distilled water. The hydrated solution (pre-gel) was then transferred to a syringe and centrifuged to eliminate air voids within the gel. The pre-gel was then introduced drop-wise into a solution of 0.2 M calcium chloride, and the resulting pellets were allowed to coagulate. The calcium solution was then decanted, and the calcium alginate pellets were washed in a large excess of distilled water to remove excess calcium chloride solution. Following the wash step, the pellets were solvent

42

exchanged to toluene, and crosslinked with 2,4-TDI as described in Example 1. The pellets were then freeze dried by transferring the pellets to freeze drying flasks, freezing at -20°C and then lyophilizing for about 12 to 16 hours. The density, surface area and pore characteristics were measured.

PROPERTIES OF ULTRA-LOW DENSITY CROSSLINKED
ALGINATE

10 Apparent Bulk Density0.042 g/cc
Surface Area200 m²/g
15 Pore Volume2.917 cc/g
Pore Area226 m²/g
Average Pore Diameter517 Angstroms

20

EXAMPLE 6

PREPARATION OF CROSSLINKED ALGINATE USING A
QUICK-COOLING TECHNIQUE TO SET THE INITIAL GEL

25

Fifty milligrams of sodium alginate were added to 10 ml of 58% ethylene glycol in water, and the mixture was allowed to gel. The fully hydrated gel was then extruded dropwise into 100 ml of precooled acetone (-40°C, on dry ice). The rapid transition to this temperature caused the alginate gel to become rigid, but the gel did not freeze because of the ethylene glycol in the gel mixture. The extruded pellets were allowed to stir for about 1/2 hour in the cold acetone, and then the wet acetone was decanted and the pellets

35

43

were transferred to a 100 ml pear-bottom flask containing 80 ml of pre-cooled, dry acetone, kept under nitrogen. The flask was allowed to warm to about 22°C and then the gel was crosslinked with two additions of molar excess of 2,4-TDI. The final bulk density of the dried material was about 0.028 g/cc.

EXAMPLE 7

PREPARATION OF CROSSLINKED ALGINATE USING DILUTE ORGANIC ACID AS A GELLING AGENT

A 2% sodium alginate solution (12ml) was extruded dropwise into 200 ml of 10% acetic acid (v/v). The pellets were allowed to set overnight, washed with water to remove excess acetic acid, and then subjected to the solvent exchange and TDI crosslinking procedures described above. The pellets were freeze-dried overnight, as noted in Example 5, and the final bulk density of the unground pellets was about 0.031 g/cc.

Other organic acids capable of gelling the sodium alginate include adipic and formic; however, a simple mineral acid such as HCl had the opposite effect of substantially destroying the gel completely.

EXAMPLE 8

EFFECT OF INITIAL GEL CONCENTRATION ON THE FINAL DENSITY OF THE CROSSLINKED MATERIAL

The effect of the initial gel concentration on the final density of crosslinked material was determined by preparing a series of gels of increasing concentration, and comparing the densities of the final dried, crosslinked products. Gels were prepared with initial concentrations of 0.25%, 0.5%, 1.0% and 2.0% (w/v) were prepared. The gels were set as pellets by dropwise introduction into a solution of 0.2 M CaCl_2 , generally

as described in Example 5. The calcium alginate pellets were then solvent exchanged and crosslinked with 2,4-TDI as described in Example 1. Following crosslinking, the reaction solution was decanted, and the pellets were dried. The dried materials were then ground to a particle size of less than about .20 mesh and the apparent bulk densities (ABD) were measured. As can be seen in Figure 5, the final ABD of a given material was highly dependent upon the concentration of the starting gel from which it was made. The significance of these findings is that the final density of a material can be controlled by selecting an initial gel concentration which will yield the desired density.

15

EXAMPLE 9

RELATIONSHIP BETWEEN DENSITY AND PORE SIZE OF THE POROUS BODIES FORMED FROM CROSSLINKED GELS

Mercury porosimetry was performed on the same four samples described in the preceding example. The intent was to determine whether or not a relationship existed between the final ABD of crosslinked alginate and the average pore diameter of the material. As can be seen in Figure 6, such a relationship does exist. As the apparent bulk density decreases, the average pore diameter is seen to increase, within the ranges investigated. These results imply one would be able to, within limits, control the pore diameter of the final crosslinked material. For example, if a specific application requires pore diameters in the 200 - 300 angstrom range (ideal for immobilized enzyme supports), then one could process gels of the appropriate initial concentrations to yield a final product with a final density of about 0.15 g/cc or greater.

35

EXAMPLE 10**RELATIONSHIP BETWEEN DENSITY AND SURFACE AREA
OF POROUS BODIES FORMED FROM CROSSLINKED BIOHYDROGELS**

The surface area of several crosslinked alginate
5 samples of varying densities was measured in order to
determine if there was a definable relationship between
surface area and density. As can be seen in Figure 7,
a relationship between ABD and surface area exists.
The data points arrayed along the two lines (solid and
10 dashed) represent two families of materials which had
different processing conditions. The samples along the
solid (lower) line were processed as pellets, and were
freeze-dried after crosslinking with 2,4-TDI. The
data points along the dotted (upper) line were
15 processed as cubes and were dried in a vacuum oven.
For a specific application, material with a minimum
surface area of, say, 300 m²/g may be required. By
careful selection of initial gel concentration and
processing technique, then, it is possible to produce
20 material with a surface area in this desired range.

EXAMPLE 11**UTILITY OF VARIOUS NATURALLY-DERIVED HYDROGELS
FOR THE PRODUCT OF CROSSLINKED GELS**

25 Various naturally-derived hydrogels were tested
for their ability to form low-density crosslinked
materials. The following materials were tested; Sodium
Alginate, Chitosan, Agar, Carrageenan, Locust Bean Gum,
Guar Gum, Gum Arabic, Gum Ghatti, Pectin, Tragacanth,
30 and Xanthan Gum. Dissolving Gums Arabic, Ghatti,
Tragacanth and Xanthan in distilled water resulted in
the formation viscous solutions, but no good gelling
procedure was found for any of them. Pectin was gelled
using the following procedure: To 100 ml distilled
35 water was added 5 g of pectin, 3 g of CaCl₂, and 0.2 g

of citric acid. The mixture was heated slowly to 80°C, and allowed to cool to room temperature. The pectin gel that resulted was not sufficiently strong to be useful. 5% Na-alginate solution was set in 0.2 M CaCl₂, and 5% chitosan was gelled in dilute acetic acid (Ca. 4% w/w) and then set in 10% NaOH (w/w).. 5% mixtures of agar in water and carrageen in water were heated to about 100°C, and then allowed to cool to set into a stiff gels. 5% solutions of guar and locust bean gum were prepared, and then set with sodium borate solution. Following gelling, the gels were sliced into cubes of approximately 1 cc³ volume. The cubes were then subjected to the solvent exchange and crosslinking procedures described in Example 1, and then dried. To assess the utility, of the various materials, their net shrinkage was measured. Shrinkage was used as a criterion, since as the materials shrink they densify. Therefore, the dimensions of a statistically representative population of the starting cubes (n = 5) were measured using a micrometer, and the dimensions were remeasured after the solvent exchange procedure, after the crosslinking procedure, and after the final drying. As can be seen in Figure 8, the chitosan and sodium alginate show superior properties. The agar and carrageenan displayed minimal shrinkage during the solvent exchange procedure. However, upon drying, these two collapsed to a fraction of their initial volumes. The locust bean and guar gum samples collapsed with the initial solvent exchange procedure. The fact that the agar and carrageenan did not collapse during the solvent exchange procedure also makes them viable candidates for other crosslinking procedures.

COMPARATIVE EXAMPLE

Using the chitosan crosslinking procedure disclosed in Kokai Patent Publication No. 133143-1986, "Heavy Metal Adsorbing Agent", a sample was prepared.

5 A material was prepared as described in example 1 of this publication. Shrinkage of the material produced using their protocol was used as a guide to assess collapse of the material. The degree of collapse of their material was compared to those values
10 obtained using our procedures in order to determine the relative performance of the two procedures.

Chitosan, was mixed with dilute acid, such as formic or acetic, makes a gel and then placed in a solution of sodium hydroxide, which coagulates the
15 chitosan to form an opaque, friable material. The coagulated chitosan pellets are placed directly into acetone, and after washing with fresh acetone, added 2,4- tolyene diisocyanate to effect the crosslinking. The chitosan pellets shrank during the initial exposure
20 to acetone. The initial diameters of 20 pellets were measured using a micrometer, and the pellets were remeasured after drying the pellets. The pellets went from an average initial diameter of 2.27 mm to only 1.457 mm after drying, a loss of 57.5% in diameter.
25 Using the procedure of our Example 1 procedure, however, the loss was only about 3.3%.

EXAMPLE 12

BINDING OF VARIOUS METALS TO THE CROSSLINKED ALGINATE
30 MATRIX (i.e. POROUS BODY)

Binding of Cd(II), Ni(II), Pb(II), Cu(II) and Cr(III) at varying levels in a mixed-metal aqueous environment.

35 A 2% (w/v) solution of sodium alginate in

distilled water was prepared and allowed to fully hydrate for a period of about 16 hours. The sodium alginate solution was then loaded into a syringe and the viscous solution was introduced dropwise into a beaker containing 0.2 M CaCl_2 . The pellets were allowed to set in the CaCl_2 solution for at least 16 Hr, and were then washed in distilled water in order to remove excess CaCl_2 . The calcium alginate pellets were then solvent exchanged and crosslinked with 2,4-TDI, essentially as described in EXAMPLE 1. The crosslinked pellets were washed with fresh toluene, and dried in a vacuum oven at 50 C. The dried pellets were then ground using a Wiley bench mill to a particle size sufficiently small to pass through a 40 mesh screen. The ground alginate crosslinked matrix was then used for the metal binding studies described below.

Fifty milligrams of ground, crosslinked alginate matrix was weighed into each of 6 test tubes (16 mm by 100 mm). The sorbent matrices were initially pre-wet with 5 ml methanol, and then washed twice with 10 ml of distilled water. Mixed-metal solutions were prepared containing 10 ppm, 100 ppm and 1000 ppm of each of the following metals: Cd(II), Ni(II), Pb(II), Cu(II) and Cr(III). Each mixed-metal solution was adjusted to a pH of 3.6 with dilute nitric acid and then filtered before use in the metal binding assays. Ten ml of each mixed-metal solution was added, in duplicate, to test tubes containing the pre-wet, washed sorbent matrix. A small magnetic stir bar was then added to each tube and the contact mixtures were incubated with stirring for 2 hrs. At the end of the contact period, all the tubes were centrifuged to pellet the sorbent matrices, and the supernatants were carefully removed using Pasteur pipettes. The supernatants were then assayed for Cd, Ni, Pb, Cu and Cr by atomic absorption spectroscopy

(AAS). The pellets were digested by acid hydrolysis and the level of each metal in the pellets was determined by AAS. The mixed-metal standard solutions were also assayed by AAS to verify the initial concentration of each metal.

Figure 9 shows the mean values from duplicate analyses of each metal found in the supernatants (crosshatched) and in the pellets (solid) following exposure at the 10, 100 and 1000 ppm levels. As can be seen in this figure, total metal recovery was very good; in most cases at least 95% of the total metal added to the contact mixtures was recovered in the combined pellet and supernatant fractions. Only in one case, Cr(III) at the 100 ppm level, was less than 90% recovery obtained. Following the 2 Hr exposure of the crosslinked alginate matrix to the 10 ppm level, 95 - 100% of all the metals, except Ni, was found to be bound to the pellet fraction. In the case of Ni, 81% of the metal was recovered in the pellet. Essentially all the Pb added at the 100 ppm level was found in the pellet (bound) fraction. The sorbent was found to bind about 70% of the Cu, 50% of the Cd and Cr, and about 20% of the Ni added at this intermediate level. Following exposure at the 1000 ppm level, about 50% of the Pb, 20% of the Cr, 11% of the Cu, 7.5% of the Cd, and about 4% of the Ni was recovered in the bound fraction. The total amount of all metals bound following exposure at the 1000 ppm level was about 9.25 mg, or about 18.5% of the sorbent weight. The amount of each metal bound at the 1000 ppm exposure level, expressed in mg of metal bound per gram of sorbent was as follows: 96 mg/g, Pb; 45.4 mg/g, Cr; 21.8 mg/g, Cu; 14.4 mg/g, Cd; and 7.5 mg/g, Ni. The number of moles of each metal bound following exposure at the 1000 ppm level was as follows: 43.5 Umoles of Cr; 23.1 umoles

50

of Pb; 17.2 umoles of Cu; and about 6.4 umoles each of Cd and Ni.

EXAMPLE 13

5 **BINDING OF VARIOUS METALS TO THE CROSSLINKED CHITOSAN MATRIX (POROUS BODY)**

Binding of Cd(II), Ni(II), Pb(II), Cu(II) and Cr(II, III) in a mixed-metal aqueous environment by
10 crosslinked chitosan matrix.

A 2% (w/v) solution of chitosan-acetate in distilled water was prepared and allowed to fully hydrate. The solution was then introduced dropwise
15 into a solution containing 10% NaOH, resulting in the formation of pellets of the set gel. The pellets were washed in distilled water, and exchanged to toluene and crosslinked with 2,4-TDI, essentially as described in
20 EXAMPLE 3. The crosslinked pellets were then dried, ground to 40-mesh particles, pre-wet, and washed as described in EXAMPLE 12.

A mixed-metal solution was prepared containing 10 ppm of each of the following metals: Cd(II), Ni(II), Pb(II), Cu(II) and Cr(II, III). The solution
25 containing all these metals was then adjusted to a pH of 5.4 - 5.5, and was filtered before use. The metal binding experiment was performed essentially as described in EXAMPLE 12.

Figure 11 shows the mean values from the duplicate
30 analyses of each metal found in the supernatants (crosshatched) and in the pellets (solid) following exposure to the mixed-metal solution. Generally, greater than 95% of the added metals could be accounted for in the combined supernatant and pellet fractions of
35 the contact mixtures. All of the recovered Cr and Cu

51

was found bound to the sorbent. About 90% of the recovered Pb and 45-47% of the Cd and Ni was also found bound to the pellet fraction.

5

EXAMPLE 14**BINDING OF URANIUM TO THE CROSSLINKED ALGINATE MATRIX**

10

Eight 50 mg samples of ground, crosslinked alginate, prepared from a 5% calcium alginate gel as described in EXAMPLE 1, were wetted with methanol and washed with distilled water as described in EXAMPLE 12. Standard solutions containing 105 ppm, 251 ppm, 472 ppm and 916 ppm Uranium were prepared from a stock solution containing 975 ppm Uranium (as Uranyl Nitrate). These solutions were adjusted to a pH of 3.9 - 4.0 before use. 100 ml of each solution were added, in duplicate, to the pre-wetted, washed crosslinked alginate sorbent, and incubated at room temperature (about 24°C) with stirring for 2 Hr. At the end of the 2 Hr. equilibration contact period, the supernatants were analyzed for Uranium content by inductively coupled argon plasma emission spectroscopy (ICP), and binding to the sorbent was calculated by difference. Concurrent controls, consisting of Uranium standard solutions in vessels containing no sorbent, were also processed side-by-side with the experimental samples to verify that no background binding occurred.

Results of the Uranium binding experiment are presented in the table below. The figures shown are the mean values from the two observations at each exposure level. Even at the relatively low exposure level of 105 ppm, binding of greater than 187 mg

35

52

Uranium bound per gram of sorbent was observed. The maximum observed capacity, nearly 280 mg Uranium bound per gram of sorbent or about 28% by weight, was seen at the highest (916 ppm) exposure level.

5

URANIUM UPTAKE CAPACITY OF THE CROSSLINKED MATRIX

10	INITIAL	SOLUTION	CAPACITY	
	EXPOSURE	EQUILIBRIUM		
	LEVEL (PPM)	CONCENTRATION (PPM)	BOUND (MG)	MG BOUND/G SORBENT
	105	10.7	94.3	187.3
	251	125	126	250
	472	369	103	204.2
15	916	776.5	139.5	279.8

EXAMPLE 15

20 USE OF ACTIVE METAL-BINDING AGENTS IMMOBILIZED WITHIN THE CROSSLINKED MATRIX FOR METAL RECOVERY.

Humic acid and tannic acid, natural materials of known metal binding ability, were selected for
25 immobilization within an alginate crosslinked matrix. A 2% (w/v) solution of sodium alginate in distilled water was made and allowed to fully hydrate. Two grams of humic acid were added to 100 ml of the 2% sodium alginate solution, and two grams of tannic acid were
30 added to another 100 ml of 2% sodium alginate solution. 100 ml of 2% sodium alginate solution, containing no active agent, was processed concurrently with these 'composite gels' to serve as a control. The solutions were mixed well, centrifuged at low speed to remove air
35 bubbles, and then overlayed with 0.2 M CaCl₂ solution to form the calcium alginate composite and control

gels. The gels were allowed to set fully for about 48 hr. and then sliced into cubes. The cubes were then soaked in distilled water to remove excess CaCl_2 and soluble fractions of the humic and tannic acids. These
5 gels were then subjected to the solvent exchange and crosslinking procedure as described in EXAMPLE 1. The dried, crosslinked materials were ground using a Wiley bench mill and passed through a stainless steel 40 mesh screen before use in the copper binding experiment
10 described below.

The ability of the control and composite crosslinked materials to remove copper ions from aqueous solution was determined according to the following protocol: Duplicate samples of 40 - 50 mg of
15 each material were prewetted and washed as described in EXAMPLE 12. A stock solution of CuSO_4 , containing 1000 ppm Cu, was prepared and diluted appropriately with distilled water to yield standard solutions at nominal concentrations of 25, 50, 100 and 250 ppm of Cu. The
20 pH's were adjusted to 5.5, and the exact concentrations were determined by atomic absorption spectroscopy (AAS). Duplicate 100 ml aliquots of each solution were added to erlenmeyer flasks containing prewet, washed sorbent. The flasks were then incubated with shaking
25 for 2 hrs at 30 C. Following this contact period, the supernatants were analyzed for copper content by AAS, and the amount of copper uptake was calculated by difference. Blank vessels were also processed to verify that no background binding occurred.

30 Results of this copper binding experiment are presented in the tables below. The figures shown are the mean values from two observations at each exposure level. As can be seen in the data below, the inclusion of either humic acid or tannic acid within the
35 crosslinked alginate matrix significantly enhanced the

observed capacity for copper binding compared to the crosslinked matrix containing no active agent.

COPPER UPTAKE CAPACITY BY CROSSLINKED ALGINATE
AND HUMIC ACID AND TANNIC
ACID COMPOSITES

CROSSLINKED ALGINATE CONTROL MATRIX

10	INITIAL EXPOSURE	SOLUTION EQUILIBRIUM	CAPACITY	
	<u>LEVEL (PPM)</u>	<u>CONCENTRATION (PPM)</u>	<u>BOUND (MG)</u>	<u>MG BOUND/G SORBENT</u>
	21.4	5.6	1.58	31.5
	42	22	2.0	39.8
15	98	69	2.9	57.1
	250	220	3.0	59.6

CROSSLINKED HUMIC ACID + ALGINATE MATRIX

20	INITIAL EXPOSURE	SOLUTION EQUILIBRIUM	CAPACITY	
	<u>LEVEL (PPM)</u>	<u>CONCENTRATION (PPM)</u>	<u>BOUND (MG)</u>	<u>MG BOUND/G SORBENT</u>
	22.6	0.6	2.2	54.3
	50	21.1	2.89	71.7
25	101	70.9	3.01	75.3
	250	211.5	3.85	96.5

CROSSLINKED TANNIC ACID + ALGINATE MATRIX

30	INITIAL EXPOSURE	SOLUTION EQUILIBRIUM	CAPACITY	
	<u>LEVEL (PPM)</u>	<u>CONCENTRATION (PPM)</u>	<u>BOUND (MG)</u>	<u>MG BOUND/G SORBENT</u>
	22.6	0.4	2.22	48.9
	50	14.4	3.56	79.1
35	100	65	3.60	80
	250	205.6	4.5	98.9

55

EXAMPLE 16PREPARATION OF CROSSLINKED GELATIN MATRIX

5 Five grams of gelatin (275 bloom*) were mixed with
100 ml of distilled water and heated to 90 -- 100 C
with stirring. Upon complete dissolution of the
granular gelatin, the solution was allowed to cool to
room temperature, thus gelling the proteinaceous
10 material. The gel was then sliced into cubes of
approximately 1 cc volume, transferred to a 250 ml
round-bottom flask and then subjected to the solvent
exchange and crosslinking procedure as described in
EXAMPLE 1. The crosslinked product was then washed
15 with fresh toluene, dried in a vacuum oven, and ground
to a powder (less than 40 mesh). The table below lists
the physical properties of the final material.

* -See Mantell Thomas C.L., Water-Soluble Gums,
Reinhold Publishing Co. (New York), 1947, pp. 174 and
20 209.

PROPERTIES OF CROSSLINKED GELATIN

Apparent Bulk Density	0.119 g/cc
Surface Area	110 m ² /g
Pore Volume	1.31 cc/g
25 Pore Area	151 m ² /g
Average Pore Diameter	350 Angstroms

30

35

WHAT IS CLAIMED IS

1. A porous body derived from a polymeric material other than chitosan, said body having an open-celled 3-dimensional lattice structure, a density of less than 1.0 g/cc and a surface area equal to or greater than 85 m²/g.
2. A porous body derived from chitosan, said body having an open-celled 3-dimensional lattice structure, a density of less than 1.0 g/cc and a surface area equal to or greater than 200 m²/g.
3. The porous body of claim 1, wherein the body is derived from a polymeric gel-forming material.
4. The porous body of claim 1 or 2, wherein said body has a pore volume of at least 0.5 cc/g.
5. The porous body of claim 1 or 2, wherein said body has an average pore diameter of at least 50 Angstroms.
6. The porous body of claim 1 or 2, wherein said body has less than 50% yield at 200 psi.
7. The porous body of claim 1, wherein said body has a surface area of at least about 200 m²/g.
8. The porous body of claim 1, wherein said body is derived a naturally occurring or synthetic polysaccharide.
9. An apparatus comprising (1) a vessel which comprises an inlet and outlet means for inflow and outflow of the fluid stream and (2) the porous body of claims 1 and 2.
10. A method for the removal of one or more desired material from a fluid stream containing the desired material comprising contacting fluid stream with one or more porous bodies of claims 1 and 2.
11. The method of claim 10, wherein said desired material is a metal.
12. The method of claim 10, wherein said desired

material is an inorganic or organic pollutant.

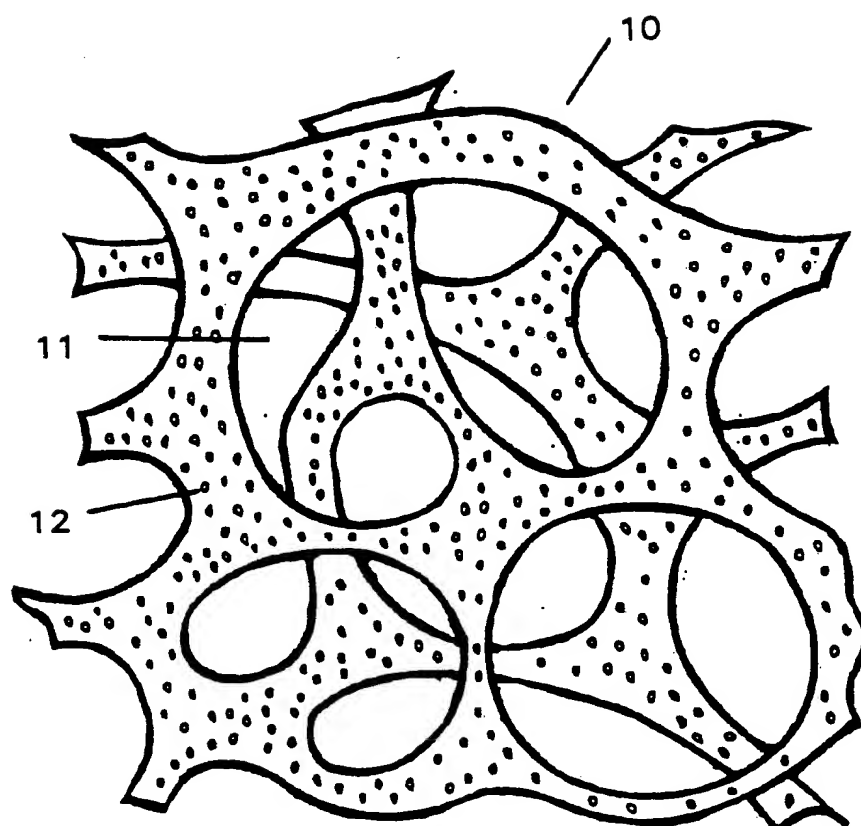
13. A composition comprising an active agent and at least one porous body of claims 1 and 2.

14. A process for preparing a porous bodies, which
5 has an open-celled 3- dimensional lattice structure, a density of less than 1.0 g/cc and a surface area equal to or greater than 85 m²/g, comprising:

- (a) forming a gel of a desired configuration;
- (b) (i) preparing the gel for crosslinking by
10 replacing the initial gelling solvent directly or indirectly with a crosslinking solvent which does not react with a crosslinking agent by employing a concentration gradient of solvent to replace
15 the gelling solvent;
(ii) adding an effective amount of crosslinking agent; and
- (c) separating the crosslinked body from the
20 crosslinking solvent.

1 / 1 2

Figure 1



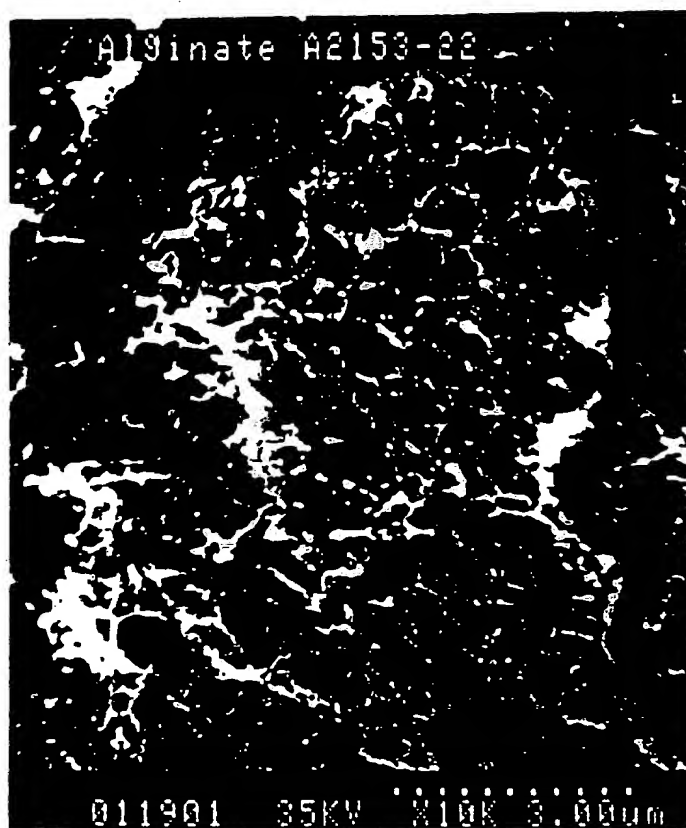
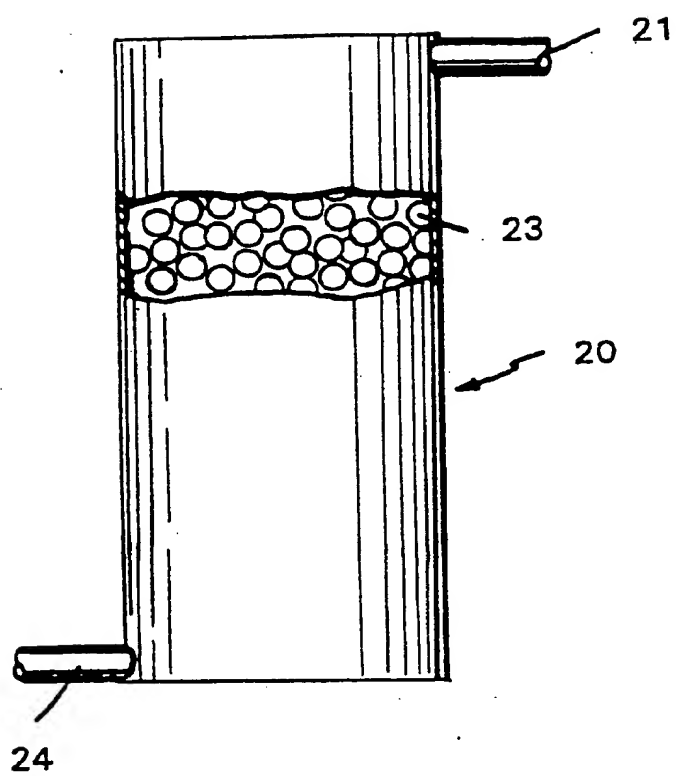


Figure 2

3 / 1 2

Figure 3



4 / 1 2

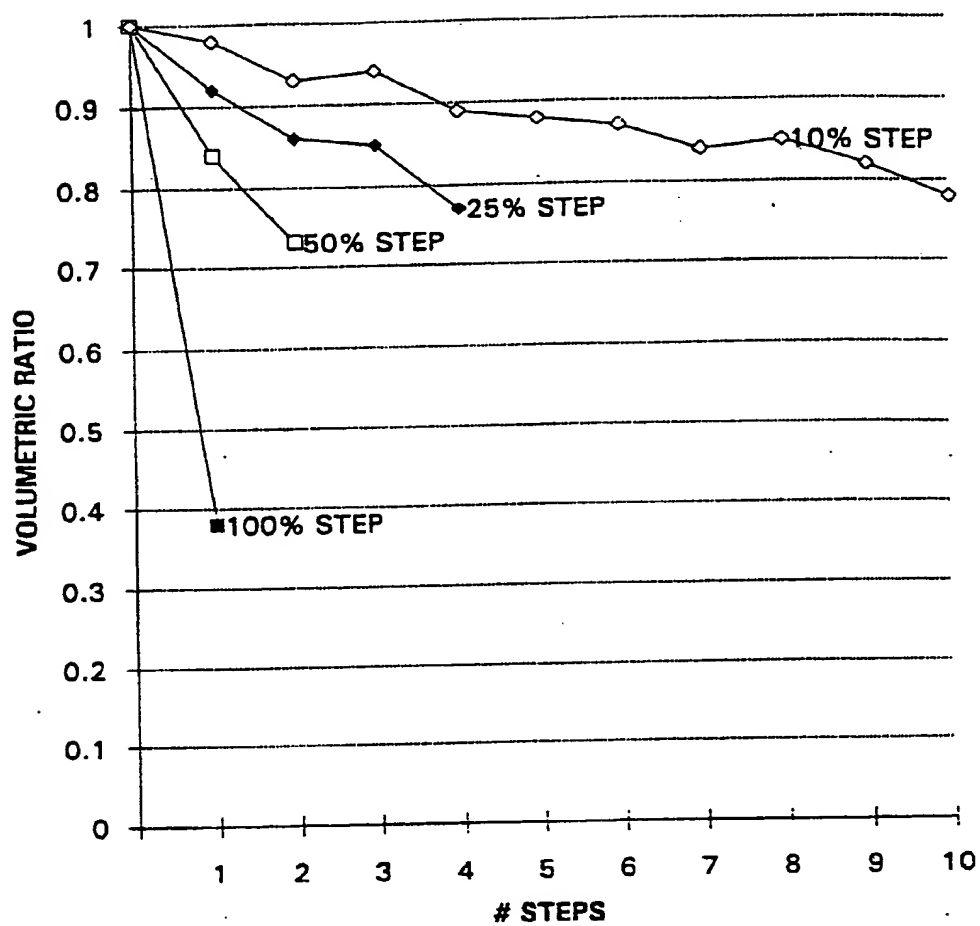


Figure 4

5 / 1 2

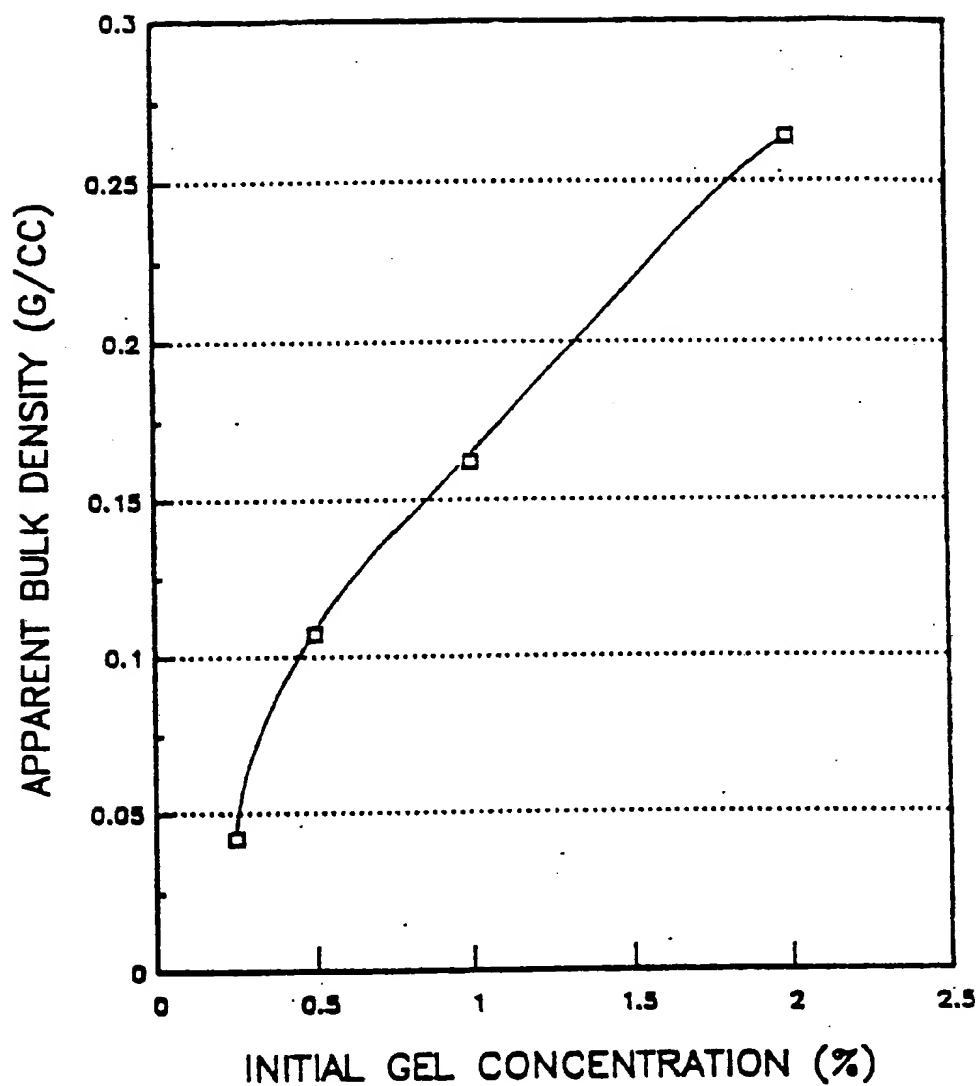


Figure 5

6 / 1 2

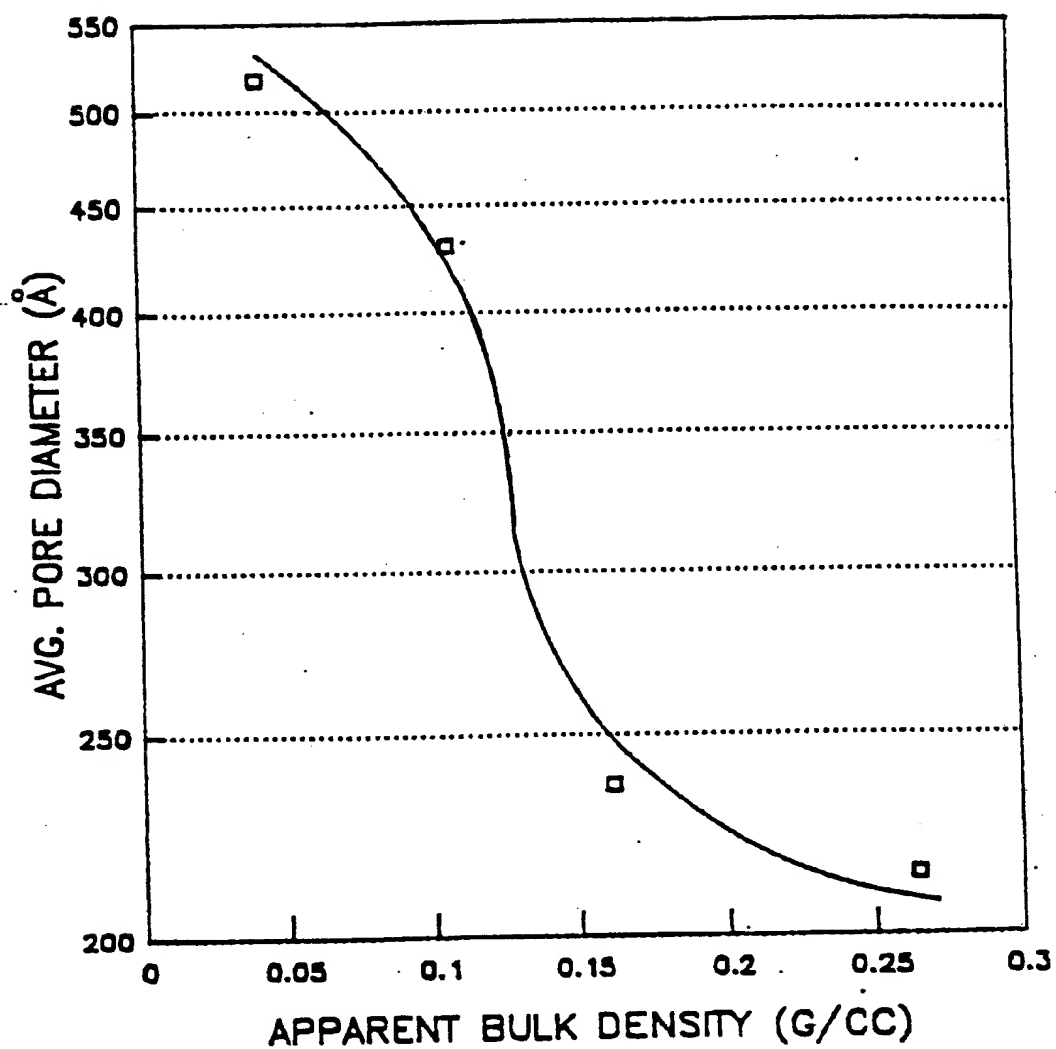


Figure 6

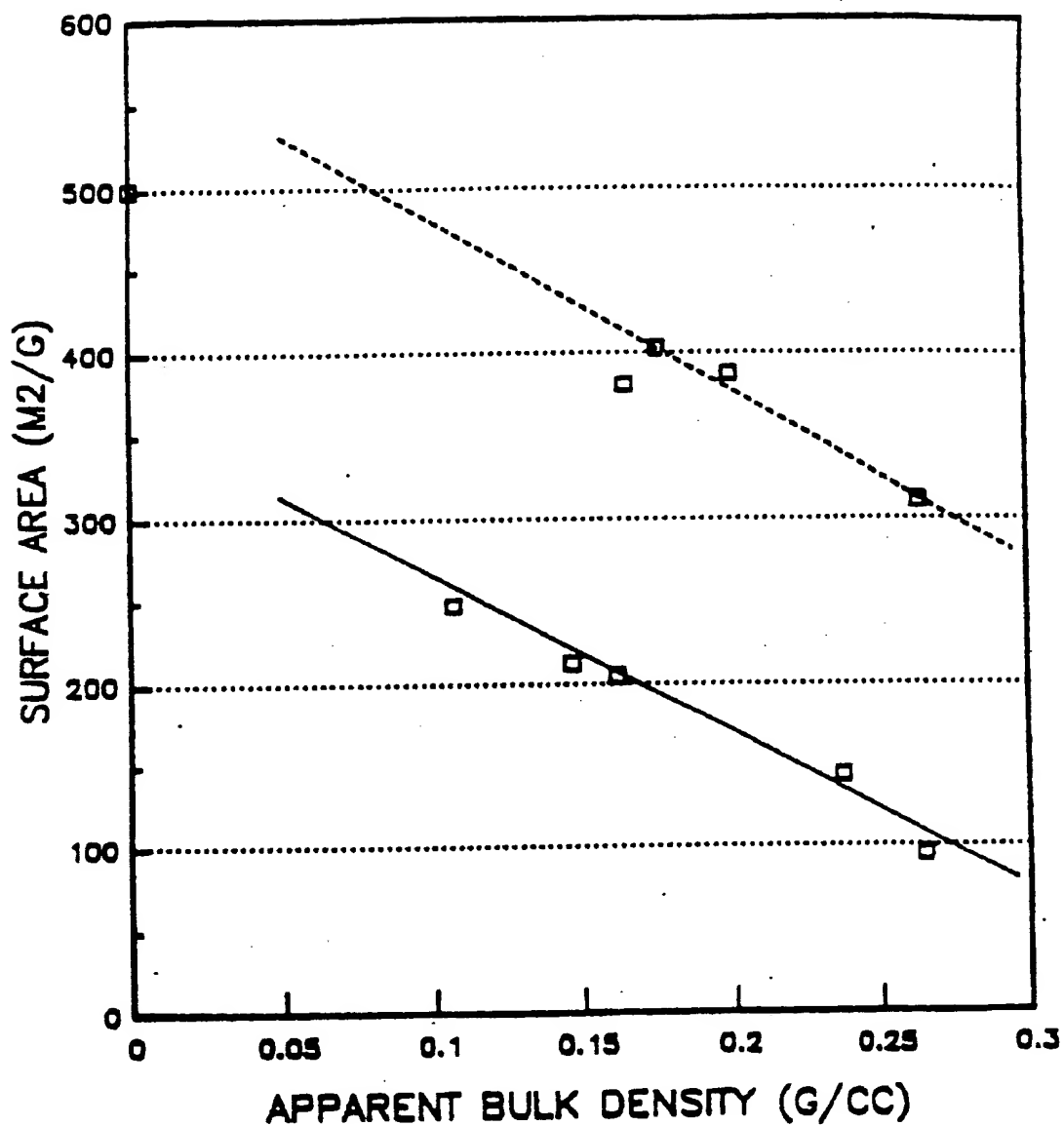


Figure 7

8 / 1 2

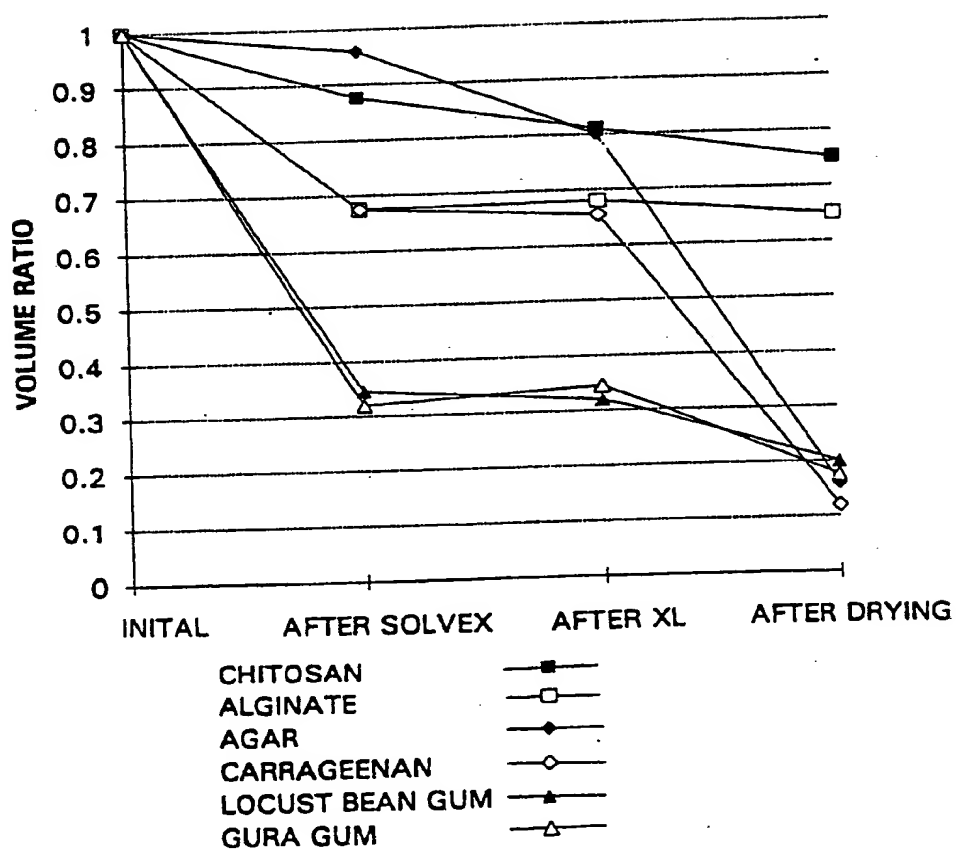


Figure 8

9 / 1 2

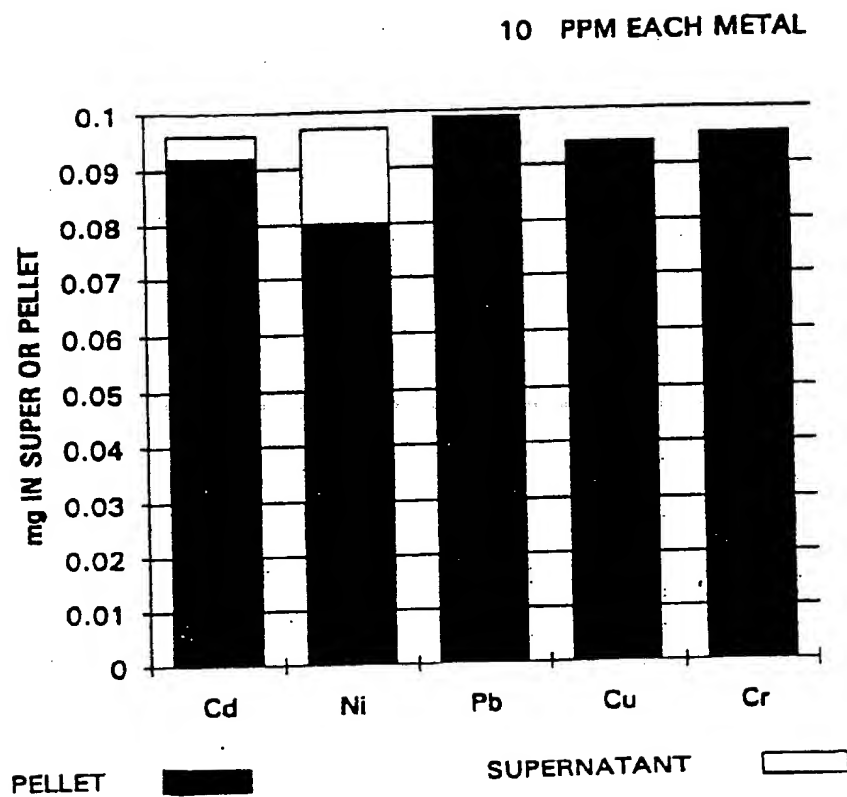


Figure 9(a)

10 / 12

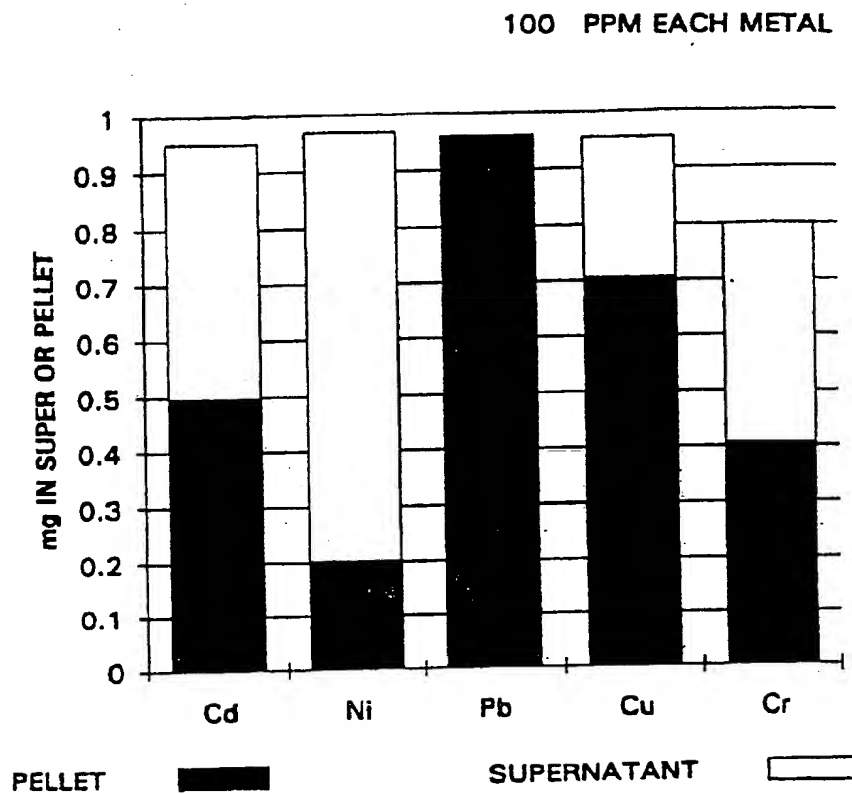


Figure 9(b)

11 / 12

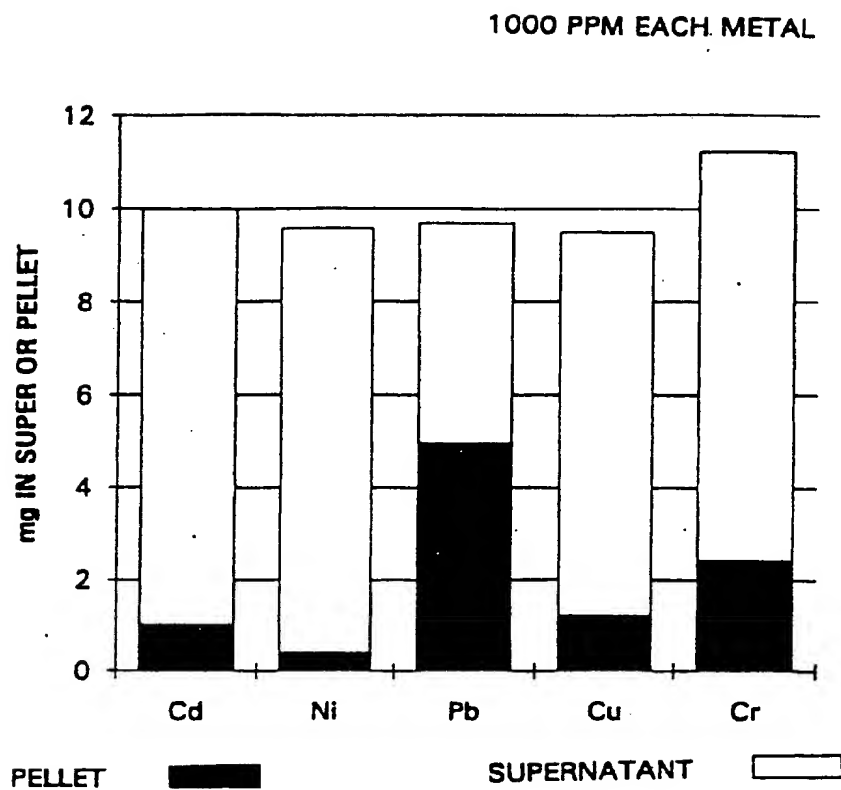


Figure 9(c)

12 / 12

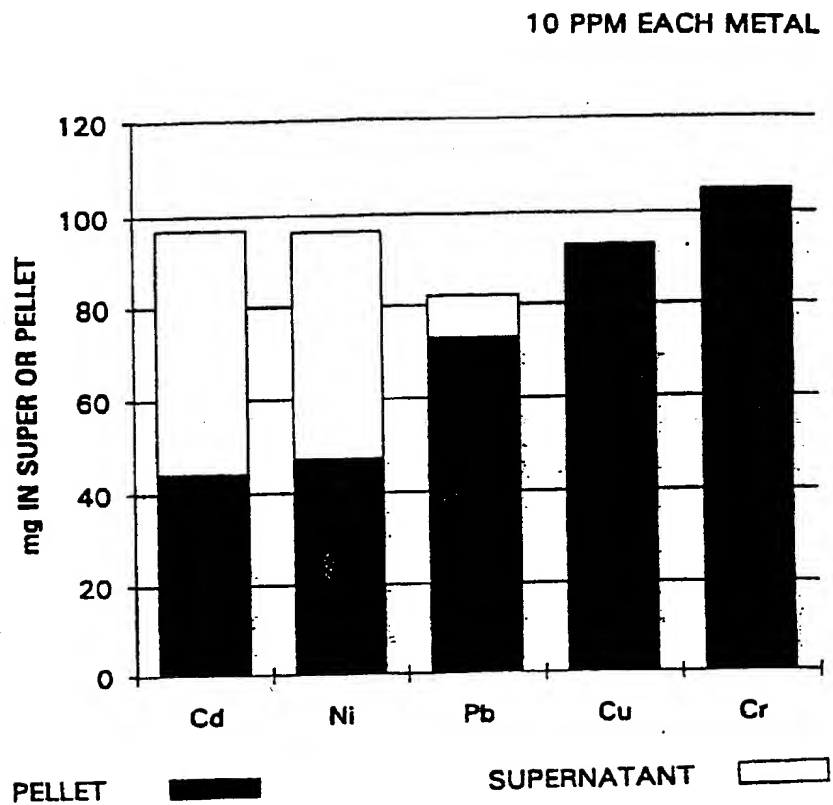


Figure 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/US 92/10567

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. 5 B01J20/24; B01J20/26		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. 5	B01J ; C08J	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT⁹		
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	US,A,4 966 919 (WILLIAMS) 30 October 1990 see column 3, line 65 - column 6, line 51	1
A	see column 8; example 2 ---	5,6,13
Y	KUNSTSTOFFE vol. 71, no. 3, March 1981, pages 183 - 184 KLAUS SCHNEIDER 'MIKROPORÖSE POLYMERE' see page 184, column 1, paragraph 1 ---	1
A	FR,A,2 282 905 (INTERN. PAPER CO.) 26 March 1976 see page 29 - page 30; claims 1-16 ---	1,5,8
A	EP,A,0 289 238 (UNILEVER) 2 November 1988 see page 3, line 3 - page 5, line 20 ---	1,3,4,5, 10,12
-/--		
<p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
19 MARCH 1993		07 04. 93
International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE		Signature of Authorized Officer WENDLING J.P.

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category*	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
A	GB,A,2 178 447 (YEDA RESEARCH AND DEV. CO.) 11 February 1987 see page 7; claim 1 ---	1
Y	EP,A,0 424 672 (KURITA WATER IND.) 2 May 1991 see page 4, line 53 - page 7, line 45 see page 6, line 43 - page 7, line 11 ---	2,3,14
A	---	9,10,12, 13
Y	DATABASE WPIL Week 8631, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-200938 & JP,A,61 133 143 (FUJI SPINNING) 20 June 1986 cited in the application see abstract ---	2,3,14
A	---	11
A	DE,A,3 527 482 (FUJI SPINNING) 6 February 1986 see page 17 - page 21; example 1 see page 41 -----	2
A	-----	9

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

US 9210567
SA 68055

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 19/03/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4966919	30-10-90	US-A- 5037859	06-08-91
FR-A-2282905	26-03-76	US-A- 4002173	11-01-77
		AU-B- 500911	07-06-79
		AU-A- 8210675	16-12-76
		BE-A- 831179	09-01-76
		CA-A- 1027557	07-03-78
		CH-A- 614859	28-12-79
		DE-A, C 2533005	12-02-76
		GB-A- 1509252	04-05-78
		JP-C- 1319094	29-05-86
		JP-A- 51034978	25-03-76
		JP-B- 60039682	07-09-85
		NL-A- 7508130	27-01-76
		SE-B- 411515	14-01-80
		SE-A- 7508316	26-01-76
		SU-A- 1048987	15-10-83
EP-A-0289238	02-11-88	AU-B- 611679	20-06-91
		JP-A- 63280749	17-11-88
		US-A- 4985468	15-01-91
		US-A- 5021462	04-06-91
GB-A-2178447	11-02-87	JP-A- 62122586	03-06-87
EP-A-0424672	02-05-91	JP-A- 3109940	09-05-91
		JP-A- 3109397	09-05-91
		US-A- 5169535	08-12-92
DE-A-3527482	06-02-86	JP-B- 1016420	24-03-89
		JP-C- 1669674	12-06-92
		JP-A- 61040337	26-02-86
		JP-C- 1603305	04-04-91
		JP-A- 61076504	19-04-86
		JP-B- 63054285	27-10-88
		US-A- 4833237	23-05-89

EPO FORM P0419

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

特表平6-511197

第2部門第1区分

(43)公表日 平成6年(1994)12月15日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I
B 0 1 J 20/24		B 7202-4G	
20/26		B 7202-4G	
C 0 8 H 5/00	N V F	8215-4 J	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平5-511687
 (86)(22)出願日 平成4年(1992)12月9日
 (85)翻訳文提出日 平成6年(1994)6月20日
 (86)国際出願番号 PCT/US92/10567
 (87)国際公開番号 WO93/12877
 (87)国際公開日 平成5年(1993)7月8日
 (31)優先権主張番号 811, 757
 (32)優先日 1991年12月20日
 (33)優先権主張国 米国 (US)
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), J P

(71)出願人 アライド・シグナル・インコーポレーテッド
 アメリカ合衆国ニュージャージー州07962
 モーリス・カウンティ, モーリス・タウンシップ, コロンビア・ロード・アンド・パーク・アベニュー (番地なし)
 (72)発明者 アンジャー, ビーター・ディー
 アメリカ合衆国ニュージャージー州07961,
 コンベント・ステーション, テリー・ドライブ 36
 (74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 大きい表面積を有する密度の小さい材料とそれより成形された金属の回収に用いられる物品

(57)【要約】

連続気泡三次元格子構造を有し、密度が約1.0 g/cc (立方センチ)未満で、表面積が約85 m²/gまたはそれ以上である、高分子材料、例えばゲル形成性高分子材料から誘導される多孔体。もう一つの実施態様として、液流から希望の物質を除去する接触用の材料として、一種またはそれ以上の本発明の多孔体を用いる、液流から金属(複数)のような希望の物質を除去する方法。

請求 項

1. キトサン以外の重合体材料から誘導された、連続気泡三次元格子構造を有し、密度が 1.0 g/cc 未満で、表面積が $85 \text{ m}^2/\text{g}$ またはそれ以上である多孔体。
2. キトサンから誘導された、連続気泡三次元格子構造を有し、密度が 1.0 g/cc 未満で、表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ またはそれ以上である多孔体。
3. 高分子ゲル形成性材料から誘導されている、請求の範囲第1項に記載の多孔体。
4. 多孔体の孔の容積が少くとも 0.5 cc/g である、請求の範囲第1項または第2項に記載の多孔体。
5. 多孔体の平均孔径が少くとも50オングストロームである、請求の範囲第1項または第2項に記載の多孔体。
6. 多孔体の 200 psi における降伏量が50%より小さい、請求の範囲第1項または第2項に記載の多孔体。
7. 多孔体の表面積が少くとも約 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ である、請求の範囲第1項に記載の多孔体。
8. 多孔体が天然起源または合成の多量類から誘導される、請求の範囲第1項に記載の多孔体。
9. (1) 液流の流入と排出のための入口手段と出口手段を含んでなる容器および(2) 請求の範囲第1項および第2項に記載の多孔体を含んでなる装置。
10. 液流を請求の範囲第1項および第2項に記載の一種またはそれ以上の多孔体と接触させることから成る、希望の物質を含んでいる液流から一種またはそれ以上の希望の物質を除去する方法。
11. 希望の物質が金属である、請求の範囲第10項に記載の方法。
12. 希望の物質が無機または有機の汚染物質である、請求の範囲第10項に記載の方法。
13. 活性物質と少なくとも1種の請求の範囲第1項および第2項に記載の多孔体を含んでなる組成物。
14. (a) 希望の構造のゲルを成形し;

明 細 書

大きい表面積を有する密度の小さい材料と
それより成形された金属の回収に用いられる物品

発明の背景

本発明は、比較的低密度（一般に約 1.0 g/cc 未満）と比較的大きい表面積（少くとも約 $85 \text{ m}^2/\text{g}$ ）および孔の容積や強度的性質のような一つまたはそれ以上の他の有益な性質を有し、それら性質の全てが絶縁材料、繊維、吸着剤、吸着剤、イオン交換樹脂、膜、および多様な用途に用いられる支持体材料のような多くの工業用途にとって好ましいものである新規な多孔体に関する。この多孔体は連続気泡の三次元格子構造を有する。この新規な多孔体は柔軟性、半剛性または剛性である。本発明は、また、この多孔体から成形される物品、改良された形状の多孔体、多孔体を製造する方法およびそれより成形された物品に関する。この非常に多孔性の低密度の物品は希望される用途、例えば有機物または無機物、特に金属の運搬および回収、更には酵素固定化用の支持体用に容易に化学修飾できる。これら多孔体は高分子材料から製造することができる。多くの例では、本発明の多孔体はヒドロゲルから成形される。

従来の技術

密度の小さい固体材料を作る非常に多くの試みがなされて来た。例えば、エロゲルから低密度材料が調製された。エロゲルは酸化鉄および酸化錫、アルミナ、タングステン、生体高分子および、より普通には、シリカから作られた。最初のエロゲルは、1930年代の初めに、ケイ酸ソーダ中の水をアルコールで交換し、次いでこのアルコールを高温、高圧（81バール、 240°C ）で除去することにより製造された【キスラー（Kistler）、スタンフォード大学（Stanford University）】。基本的にこれと同じ原理の方法で 0.03 から 0.3 g/cc の範囲の密度を有する材料を製造することができた。さらに詳細な知見がケヴィン J. アンダーソン（Kevin J. Anderson）の「アクワゲルからエロゲルへ（From Aquagels to Aerogels）」、材料研究協会報告（Materials Research Society Bulletin）、1990年3月から得ら

- (b) (i) 出発材料化用溶媒を、架橋剤とは反応しない架橋用溶媒で、ゲル化用溶媒を置換する濃度勾配を持つ溶媒を用いて、直接的にまたは間接的に置換して架橋用のゲルを調製し;

(ii) 有効量の架橋剤を添加し;そして

- (c) 架橋用溶媒から架橋された物体を分離する

工程を含んで成る連続気泡三次元格子構造を有し、密度が 1.0 g/cc 未満で、表面積が $85 \text{ m}^2/\text{g}$ またはそれ以上である多孔体の製造方法。

れる。ローレンス リヴァモア国立研究所（Lawrence Livermore National Laboratory）のルーベッシュ（Hrube sh）はこの方法を縮合型シリカ、塩基触媒および超臨界液体抽出法を用いて改良し、約 0.005 g/cc の超低密度を有するシリカエロゲルの多孔性の固体を得た【ロバート プール、（Robert Pool）、Science、247、（1990）、第807頁を参照されたい】。この材料の一つの欠点は、かかる密度の場合その多孔性は限られた強度的性質しか示さないと考えられることである。第二に、このエロゲルは種々の工業的用途のために（化学的に）変性することが幾分困難である。ルーベッシュの方法のもう一つの欠点は費用のかかる超臨界液体抽出法を用いる点である。 0.3 g/cc またはそれ以下の密度を有するアルミナ支持体が特定の方法により調製できるが、得られる多孔性材料は凝集統合性（cohesive integrity）が極めて小さく、圧力下で粉になる傾向がある。事実、顕微鏡で観測すると、このようなアルミナ支持体は近距離静電力または水素結合力で結合を保っている粒子の集合体または凝集体であることが分かる。

他に、キトサンのような重合体ゲル材料を架橋する試みがなされた。1986年、6月20日に公開された特開昭61-133143号明細書【発明者：S. トクラ（S. Tokura）およびK. セオ（K. Seo）】には、低分子量のキトサンを酸性水溶液に溶解し、該溶液を塩基性の溶液中で凝固させて多孔性のキトサンを調製し、次いで有機ジイソシアナート化合物で架橋することにより作られた重金屬吸着剤が開示されている。このキトサン製品は $84.6 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有すると記されている。

発明の要約

本発明は高分子材料から誘導される多孔体であって、該多孔体が連続気泡三次元格子構造を持ち、その密度が約 1.0 g/cc （立方センチ）未満で表面積が約 $85 \text{ m}^2/\text{g}$ またはそれ以上である多孔体に関する。

この発明は、また、全体または一部が本発明の多孔体から成形されている物品に関する。

この発明は、また、一種またはそれ以上の本発明の多孔体と該一種またはそれ

以上の多孔体以外の少くとも一種の他の材料を含んでなる組成物に関する。

更に、本発明の態様は一種またはそれ以上の本発明の多孔体と本発明の多孔体でない少くとも一種の高分子材料を含んでなる高分子組成物およびそのような組成物から形成された物品に関する。

本発明のもう一つの実施態様は液流から希望の物質を除去するための、一種またはそれ以上の本発明の多孔体と該液流を流入および排出させるための流入および排出手段を有する容器とを含んでなる装置に関する。

更なる態様は一種またはそれ以上の本発明の多孔体と液流とを接触させることによりなる、希望の物質を含んでなる液流から希望の物質を除去する方法に関する。

本発明の新規な方法の一つは、一種または複数の金属を含む液流から一種またはそれ以上の金属を除去するための、本発明の一種またはそれ以上の多孔体を一層または複数の金属を含む液流と接触させることからなる方法に関する。この金属除去法は貴金属、およびウランなどの放射性金属を含めて重金属を除去する効率の良い方法を提供する。

この明細書で説明される本発明の各種物質および方法は液流から無機および有機物質を除去するために用いることができる。

1. ゲル : 連続相中に分散相が形成されており、該連続相が液体から形成されているコロイドで、そのコロイドが望みの形状を維持しているもの。
2. プレ・ゲル : 連続相中に分散相を有するコロイドと溶液とであって、該連続相が液体からなるもの。プレ・ゲルは自由流動性で、それ自身では希望の形状を保てない。
3. ゲル・形成 : ゲルまたはプレ・ゲルの分散相を形成し得る任意の材料。
性材料
4. ゲル化 : その存在下でゲル・形成性材料がプレ・ゲルまたはゲルを形成し得る任意の材料。
用溶剤
5. ヒドロゲル : 水中でプレ・ゲルまたはゲルを形成し得る任意のゲル・形成性材料。
6. 物体 : 任意の次元での粒子の大きさが少くとも 0.5 cm より大きい。

有益な性質を有している。これらの有益な性質には多孔体の比較的小さい密度と大きい表面積および比較的大きい孔の容積と比較的小さい孔径が含まれる。加えて、この多孔体は圧縮降伏 (compression yield) で例示されるように素晴らしい強度特性を有する。この多孔体は、数多くの有益な性質を有しているので、支持体材料、充填剤、吸収剤、吸着剤、濾過材、繊維、膜、その他の多くの用途など、事実上無限の用途を持つ材料を提供する。この多孔体の密度およびその他の性質は、その物品の特定用途での品質規格に合わせることができる。

本発明の新規な多孔体は、事実上、任意の希望の形状をとることができる。例えば、ビーズ、ペレット、チューブ、箱状直方体、球、管または繊維のような円筒状物体またはシート、膜および被覆膜などの平滑な物体に形成できる。

一般に、この物体は約 1.0 g/cc より小さい低い密度を有する。この多孔体の密度は希望の用途に応じて適切に選択される。望ましい態様では、この多孔体の密度は約 0.8 g/cc より小さい。より望ましい態様では、この密度は約 0.6 g/cc またはそれ以下である。更に望ましい態様では、この密度は約 0.5 g/cc またはそれ以下である。特に望ましい態様では、この密度は約 0.3 g/cc に等しいかそれ以下である。特に望ましい態様では、この密度は約 0.2 g/cc に等しいかそれ以下である。更に望ましい態様では、この密度は約 0.15 g/cc に等しいか、それ以下である。もう一つ別の態様では、この密度は約 0.1 g/cc 以下のように小さいこともあり、約 0.05 g/cc 以下の場合さえある。しかし、この物体は少くともその三次元格子構造を維持するのに十分な最低密度を有することが望ましい。本発明の多くの望ましい態様では、この多孔体は少くとも約 0.01 g/cc 、望ましくは 0.02 g/cc の最低密度を有する。

上に言及したように、この多孔体は軽量、即ち低密度であるが、本発明のこの新規な材料は素晴らしい表面積特性も持っている。この多孔体の有益な表面積特性が多孔体およびそれから形成された物品を利用する場合に本質的に重要な要因となる。例えば、他の材料より露出表面が大きい出発材料を用いると、活性な試薬の付着、物質の通過および吸着に利用できる表面積がこの出発材料中で増加す

図面の簡単な説明

図 1 は本発明の多孔体とその連続気泡三次元格子構造を描いている模式図である。

図 2 はアルギン酸ソーダから形成された多孔体の電子顕微鏡写真である。

図 3 は多数の本発明の多孔体の中に有する装置を示す模式図である。

図 4 はグラフで示した実施例 4 で得られた結果である。

図 5 は実施例 8 で得られた結果のグラフである。

図 6 は実施例 9 で得られた結果のグラフである。

図 7 は実施例 10 で得られた結果のグラフである。

図 8 は実施例 11 で得られた結果のグラフである。

図 9 は実施例 12 の結果のグラフである。

図 10 は実施例 13 の結果のグラフである。

図 1 は本発明の多孔体の連続気泡三次元格子の断面を描いたものである。多孔体 10 は孔の連続網目を形成している孔 11 および孔 12 を有する。

図 3 は装置 20 が入口手段 21 と出口手段 24 を有していることを示している。装置 20 は多数の本発明の多孔体 (23) を含んでいる。

発明の詳細な説明

前に言及したように、本発明の一つの態様は、高分子材料から誘導される多孔体であって、該多孔体が架橋重合体からなる連続気泡三次元格子構造を持ち、その密度が約 1.0 g/cc (立方センチメートル) より小さく、表面積が少くとも約 $85 \text{ m}^2/\text{g}$ である多孔体、およびその多孔体から全体または一部が形成されている物品に関する。本明細書で用いられる格子という用語は、架橋重合体の開放骨格 (open framework) のことである。開放という表現は格子構造それ自身の性質および格子構造の内壁が多孔体全体に亘って連続気泡の網目を形成している (図 1) ことを強調するものである。図 1 は本発明の多孔体 10、即ち多孔体 10 全体に亘って連続気泡の網目を形成している架橋重合体および孔 11 および孔 12 で形成されている格子構造の断面図を描写したものである。この孔の径と大きさは変えることができる。この多孔体は一つまたはそれ以上の

ことになる。材料のグラム当たりの表面積が増すと、希望の機能を発揮するために必要な材料の量が小さくなる。所定量の材料が吸着材として機能する能力は材料のグラム当たりの吸着量の関数と見做される。グラム当たりの表面積が増せば増すほど、材料は吸着材としてより良く機能する。

一般に、多孔性の連続気泡三次元格子物体は少くとも約 $85 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する。望ましくは、該表面積は少くとも約 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ である。さらに望ましい態様では、この表面積は少くとも約 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ である。特に望ましい態様では、この表面積は少くとも約 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ である。更に特別に望ましい態様では、この表面積は少くとも約 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有するという選択を含めて、少くとも約 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

本発明の多孔体の連続気泡性は孔の容積と孔径によって一部は更にその特性が強調される。

以下のような孔の容積が本発明の実施において重要であることに留意すべきである。望ましくは、孔の容積は少くとも約 1 cc/g である。更に望ましくは、孔の容積は少くとも約 1.5 cc/g である。更に望ましい実施態様では、孔の容積は少くとも約 2.0 cc/g である。特に望ましい態様では、孔の容積は少くとも約 2.5 cc/g である。更に特別に望ましい態様では、孔の容積は少くとも約 3.0 cc/g である。もう一つ別の態様では、孔の容積は少くとも約 3.5 cc/g である。最も望ましい態様では、孔の容積は少くとも約 4.0 cc/g である。

孔径は所定の孔の容積を得るために実質的に変えることができる。一般に、この多孔体の連続気泡格子構造は少くとも約 50 オングストローム (Å) の平均孔径を有する。望ましい態様では、その平均孔径は少くとも約 100 Å である。より望ましい態様では、この多孔体は少くとも約 200 Å の平均孔径を有する。特に望ましい態様では、その平均孔径は少くとも約 250 Å である。更に特別に望ましい態様では、その平均孔径は少くとも約 300 Å である。更に望ましい態様では、その平均孔径は少くとも約 350 Å である。もう一つ別の望ましい態様では、その平均孔径は約 50 Å から約 500 Å の範囲にある。

もう一つ別の態様では、多くの各種物質を収容するために (または区別するた

めに)または特定の用途のために平均孔径を変えることができる。例えば、本発明の望ましい態様では、酵素のような特異分子を成形多孔体の孔の中に捕捉するか固定化するために、平均孔径は約150から400Åの物品が用いられる。本発明の材料から乾燥材料を形成する他の用途では、比較的小さい孔(10から150Å)が望まれる。迅速な拡散が重要な用途では、必要に応じて、比較的大きい孔径のものを用いることができる。また孔径を調節すれば、この多孔体の孔に入る分子と入らない分子を識別することができる。

この材料の密度が減少すると、平均孔径の増大が観測されることに留意することが重要であり、所定の密度に関連した孔径の範囲も存在するであろう。しかしこの孔径は“ゴースト(ghost)”モールド法または埋込み法(imprint technique)を用いることにより変えることができる。この“ゴーストモールド法”または埋込み法はゲルに、ゲル化された材料から加工中の別の時に取除くことができる物質を(ゲル化前、ゲル化中またはゲル化後に)添入することを含む。このゴースト物質が取除かれた時空孔を生じる。ゴースト物質はこの技術分野で知られている常法で除去される。例えば、“ゴースト”物質を溶解したり、または化学的にエッチングしてゲル生成材料から誘導される多孔体から除去する。

驚くべきことに、この多孔体およびそれより形成される物品は密度が比較的小さいにも拘らず希望用途(例えば、支持体)に好都合な強度特性を持っている。連続気泡三次元格子構造がその強度の多くを提供すると考えられる。この多孔体、例えば立方体、ペレットまたはビーズはそれに圧力を加えた時ばらばらになったり、崩壊しないような圧縮強さを持っている。基本的には、本発明の多孔体は降伏量が比較的小さい。圧縮時の降伏量の測定は寸法既知の材料に所定量の圧力を加えて測定した応力ひずみ曲線に対応して行う。この曲線は加えた圧力から生じる圧縮量を反映する。VCMパブリシャーズ社(VCM Publishers)、1988年刊行のシビリア(Sibilia)著、材料の特性化及び化学分析の指針(A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis)、273~275頁を参照されたい。

更に望ましい態様では、この高分子は多糖類または蛋白質のようなゲル形成性材料である。本発明の実施に有用な多糖類および蛋白質の代表例はキトサン、カラギーナン、ペクチン、コラーゲン、ロカストビーンガム、グアガムおよび寒天である。更に望ましい態様では、このゲル形成性材料は天然産の抽出物から選ばれる。このような材料の代表例はゼラチン、キトサン、および第一族金属のアルギン酸塩のようなアルギン酸塩、特に海藻から得られるアルギン酸ソーダである。その他の有用なゲル形成性材料は増粘剤として用いられる在来高分子ゲル、特に食品工業で添加剤として用いられる増粘剤である。

用いることができる合成高分子はポリアクリルアミド類、ポリスルホン類、ポリビニルアルコールのようなポリオール類、ポリ酢酸ビニル類およびアクリレート重合体類、さらにポリメタクリレート、ポリビニルピロリドンおよびそれらの誘導体のような架橋性重合体および共重合体である。望ましい態様は、重合され、架橋されてヒドロゲルを生成する、次のモノマーのようなモノマーから形成される重合体を指向している：メタクリル酸メチル、メタクリル酸、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエトキシエチルメタクリレート、ヒドロキシジエトキシエチルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、メトキシエトキシエチルメタクリレート、アミノエチルメタクリレート、プロピレングリコールメタクリレートおよびそれらの誘導体を含めてメタクリル酸エステルの同族体。これらモノマーに対して用いることができる架橋剤としては、エチレングリコールジメタクリレート、その他のジメタクリル系モノマー、ジビニルベンゼンなどが含まれる。高分子ヒドロゲルの生成に有用な他のモノマーには、ビニルアルコール、酢酸ビニル、N-ビニル-2-ピロリドン、ビニルスルホン酸ソーダ、スチレンスルホン酸ソーダ、ビニルピリジン、アクリルアミド誘導体、アクリル酸誘導体、メチレン-ビス-アクリルアミド、クロトン酸、2,4-ペンタジエン-1-オールなどがある。これらのモノマーをこの技術分野で知られている常法によって重合し、架橋して重合体、共重合体、ブロック重合体およびグラフト共重合体を形成させる。ペッパーズ N. A. (Peppas, N. A.) 著の医薬および薬学におけるヒドロゲル(Hydrogels in Medicine and Pharmacy) [CRC

この圧縮強さは、望ましく 300 psi (ポンド/平方インチ) での降伏値が50%またはそれ以下である。更に望ましい態様では、圧縮強さは300 psiでの降伏量が40%または、それ以下である。更に望ましい態様では、圧縮強さは300 psiでの圧縮量が40%またはそれ以下である。特に望ましい態様では、圧縮強さは300 psiでの降伏値が25%またはそれ以下である。より特に望ましい態様では、圧縮強さは300 psiでの降伏量が約10%またはそれ以下である。もの1つ別の態様では、圧縮強さは1000 psiでの降伏量が約10%またはそれ以下である。

本発明の態様では、この多孔体は約1.0 g/ccより小さい密度を有する。この多孔体の密度はその強度特性に間接的に比例することに留意すべきである。密度がより高いと、(その物品に加えられた所定の圧力での)降伏量の測定値はより低い密度を有する物品の降伏量より低くなるであろう。

上で考察したように、本発明の多孔体は高分子材料から誘導される。この材料の高分子としての性質がこの多孔体の三次元格子構造を与えるものと考えられる。高分子鎖が多孔体の基本骨格を形成し、その高分子鎖が希望の構造を維持するのに十分な程度に架橋される。これらの高分子材料は高分子に沿って架橋剤の対応する官能基反応基と共有結合を形成することができる官能基を持っている。この高分子に沿っての官能基の数は、架橋ゲルから溶媒を除去した後もそのまま残るような連続気泡三次元格子構造をその架橋される材料が形成するような架橋密度を三次元格子全体に提供するのに十分な数である。高分子に沿っての官能基の少くとも2%が架橋されることが望ましい。

多孔体は天然または合成のゲル形成性高分子から形成されることが望ましい。天然高分子は天然に存在する高分子であって、生きた生物から分離された高分子も含まれる。この明細書で用いられる合成高分子とは、化学的方法で作られた非天然の高分子、化学修飾された天然高分子および複合法(recombinant technique)で作られた物質のことである。本発明の更に望ましい態様では、多孔体はヒドロゲルから形成される。これもまた天然でも合成でも良いが、天然ヒドロゲル材料が推奨される。更に望ましい態様では、このヒドロゲル材料は糖蛋白質を含む蛋白質または多糖類である。

Cプレス社(CRC Press, Inc.)、ボカ ラートン(Boca Raton)、1986]を参照されたい。

特に望ましい態様では、ゲル形成性材料は天然または合成のゼラチン、キトサン、アルギン酸塩、寒天またはそれらの誘導体である。更に特別に望ましい態様では、ゲル形成性材料はゼラチン、キトサン、アルギン酸塩または金属塩のようなそれらの誘導体である。アルギン酸塩の場合、アルギン酸ソーダが最も推奨される。

本発明の多孔体は前駆体としてゲル形成性重合体を用いる新規な方法で合成されることが望ましい。ゲル組成物は主として液体から成るので、ゲル形成性材料の分散相の崩壊を誘起することなしに液体を除去することは困難で、崩壊すると1 g/ccより大きい密度を有する材料が生成することになる。一般に、ゲル中でゲル形成性材料により形成されるいかなる可能性のある構造もゲル化用溶媒を除去すると実質的に崩壊する。本発明はゲルからゲル化溶媒を除去することができ、そして連続気泡三次元格子構造を有する多孔体を形成するためにゲルの分散相を維持することもできる方法を提供するものである。ゲルは主としてゲル化用溶媒から成るので、その溶媒が除去されると、生成する物体は比較的低い(即ち、1.0 g/ccより小さい)密度を持つ。

本発明の多孔体を調製する一つの新規な方法は次の1から3の工程を含んでなる：

1. 希望の構造のゲルを成形する；
 2. (i) この出発時のゲル化用溶媒を架橋剤とは反応しない架橋用溶媒で、ゲル化用溶媒を置換する適度勾配を持つ溶媒を用いて直接的にまたは間接的に置換して架橋用ゲルを調製する；
(ii) 有効量の架橋剤を添加する；そして
 3. 架橋用溶媒から架橋された物体を分離する。
- 望ましい態様において、本発明の物品を調製する方法は次の1から3の工程を含んでなる：
1. 希望の構造のゲルを成形する；
 2. (i) この出発時のゲル化用溶媒を一層またはそれ以上の中間溶媒で置

度勾配法を用いて置換し、次いで中間溶媒を架橋溶媒で置換して架橋用ゲルを調製する；

(i i) 有効量の架橋剤を添加する；そして

3. 架橋溶媒から架橋された物体を分離する。

もう1つ別の実施形態において、本発明の物品を調製する方法は次の1および2の工程を含んでなる：

1. 前記ゲルのゲル形成性材料をそのゲルのゲル化用溶媒とは反応しない有効量の架橋剤を添加することにより架橋させる。

2. この架橋されたゲル形成性材料から、溶媒を含まないか、実質的に含まない多孔体を生成させるために連続気泡三次元格子構造を維持しながら溶剤を除去する。

第一工程には出発材料としてのゲルが必要である。プレ・ゲルまたはゲルを形成する常法を用いることができる。幾つかの材料をゲル化剤に加えることができ、そして自由流動プレ・ゲルは天然にも得られる。これら材料の多くは、ゲル化用溶媒中でゲル形成性材料からプレ・ゲルの生成を誘起するプレ・ゲル添加剤を加える必要がある。プレ・ゲル状態からゲルを形成させるために、ゲル化剤を使用する必要のあるプレ・ゲルもあり、ゲル形成性材料とゲル化用溶媒とから直接ゲルが生成する他のゲル形成性材料もある。幾つかの例では、ゲル形成性材料はゲル化剤なしのゲル化処理でプレ・ゲルまたはゲルを生成する。例えば、寒天は少くとも約80℃まで加熱し、次いでゲル化が起こるまで冷却するとゲルが生成する。プレ・ゲルおよびゲルを形成する方法はこの技術分野では周知である。

ゲル形成性材料の出発量は多孔体の密度に直接影響する。ゲル形成性材料の濃度が増すと多孔体の密度が大きくなる。有効量のゲル形成性材料が用いられる。この“有効”量は希望量のゲル化用溶媒中でゲルを形成するために十分な、ゲル化用溶媒中のゲル形成性材料の濃度である。ゲル形成性材料の有効量は多孔体の密度の選び方によって変化するであろう。

使用されるプレ・ゲル添加剤の選択はゲル形成性材料の選択に応じて変化する。プレ・ゲル添加剤の有効量は、所定量のゲル形成性材料がゲル化用溶媒中でプレ・ゲルを形成するのに十分な量である。この有効量はよく知られた製造法に従って

用いられるゲル形成性材料の濃度によって変化するであろう。

一度プレ・ゲルが生成すると、混合中およびプレ・ゲル生成中にできる可能性のある気泡を除くために、そのプレ・ゲルを遠心分離するのが良い。この工程は実質的に均質な多孔体を得る助けになる。不均質な多孔体は強度のような物理的性質を低下させる無数の空孔を含む。

工程の第一段階は希望の形状のゲルを成形することからなる。この成形はこの技術分野で知られている常法で行われる。プレ・ゲルを希望する形状の型に入れ、次いで常法で処理してゲルを形成させる。例えば、プレ・ゲルの層を平滑な表面の上に置き、シートを形成させる。プレ・ゲルを空隙から押出して長繊維またはチューブ状に成形する。プレ・ゲルは空隙から押出されてゲルに成形される。また層状のプレ・ゲルをシリンダーの上に置き、チューブ状に成形する。このように、形状は実質的に希望する任意の立体形状（ビーズ、ペレット、膜の形にもできるシートのようなチューブ、立方体、直方体、球）に変えて成形できる。

プレ・ゲルを型に入れるかまたは希望の形状にしてから、その希望の形状を維持するためにそのゲルをセットまたは凝固させるゲル化剤に曝すのが望ましい。ゲル化剤はプレ・ゲルのゲル形成性材料のストランド (strand) と反応してそれを秩序化した状態に配向させる。

プレ・ゲルは有効量のゲル化剤の溶液に曝される。本明細書で用いられるゲル化剤の有効量とは、希望の形状が維持されるように、そのプレ・ゲルをセットまたは凝固させるのに十分なゲル化剤の量のことである。ゲルはその形状が最早自由流動状態にないから、自立性ではあるが、まだ固体状態ではない。ゲル化剤の適切な量は各ゲル形成性材料の量に応じて量的には変わるであろうが、いずれにせよ各ゲルはこの技術分野で知られた常法によって調整することができる。例えば、アルギン酸ソーダの場合では、少くとも0.05モル濃度のゲル化剤が用いられるのが望ましい。更に望ましくは、少くとも約0.1Mのゲル化剤が用いられる。更に望ましい態様では、ゲル化剤の濃度は少くとも約0.2Mである。

プレ・ゲル段階での固定化 (setting) または凝固は時間が経過して起きる。このゲル化が起きるのに必要な時間の長さはゲルを通してのゲル化剤の拡散に依存する。ゲルの粘度（ゲル形成に用いられるゲル形成性材料の量に依存

する）から、一般に、ゲルを通してのゲル化剤の移動に必要な時間が指定される。ゲル中のゲル形成性材料の濃度が高い程拡散時間は長くなるであろう。ゲル化時間はまたゲル形成性材料の分子の再配列の時間も含む。ある程度までこの再配列はゲル化剤のゲルを通しての拡散と同時に起きる。この再配列はゲルを通してのゲル化剤の拡散後も起こり続ける。ゲルを通してのゲル化剤の拡散がないと、多孔体を形成する後の工程段階でゲルの収縮または崩壊が起きると考えられる。収縮または崩壊が起きると、（表面積が減少し）密度は希望される水準より上の点まで増大するであろう。

ゲル化剤の選択はそこで用いられるゲル形成性材料のタイプによって変化するであろう。ゲル化剤はゲル形成性材料と反応してそのプレ・ゲルを固定または凝固させるいかなる試薬でも良い。例えば、キトサンおよびガム類のゲル化剤として無機酸または有機酸または塩基がよく用いられる。一方、アルギン酸塩の場合、無機または有機のカチオン性物質がアルギン酸塩の高分子鎖のカルボン酸部位をイオン的に結合させるために用いられる。望ましくは、アルギン酸塩用のゲル化剤は二つの隣接する高分子鎖のカルボン酸部位をイオン的に結合させることができる二価または多価の無機または有機のカチオン性物質である。

アルギン酸ソーダは有機酸または二価または多価の陽イオン金属のような無機物質でゲル化できる。アルギン酸ソーダのようなアルギン酸塩用に用いられる有機酸は広範囲に亘る。このような酸を例示すると、酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、グルタル酸、マレイン酸、フタル酸およびそれらの誘導体である。ゲル形成性材料の二つの分子鎖をお互いに結合させるために、二価の陽イオン金属またはジカルボン酸を用いることが望ましい。陽イオンは次の金属のイオン型である：Al、Ba、Ca、Mg、Sr、Cr、Cu、Fe、MnおよびZn。X²⁺またはそれ以上の価数のカチオン型の遷移金属の多くも用いられる。望ましい陽イオン金属はカチオン型のCa、BaまたはCuである。

プレ・ゲルをゲル化させるために用いられるゲル化剤およびゲル化工程は用いられるゲル形成性材料に依存する。例えば、キトサンは酸性溶液中で初めからプレ・ゲルを形成しているが、このキトサンは塩基を含む溶液中で凝固または固定

化してゲルを生成させる。キトサンの場合、ゲル化剤の溶液は少くとも約2%の塩基を含む稀薄な溶液であることが望ましい。更に望ましい態様では、その塩基溶液は少くとも5%濃度の塩基を含んでいる。特に望ましい態様では、その溶液は少くとも約10%の塩基を含んでいる。選ばれたゲル形成性材料に応じて、無機および有機の塩基が用いられる。使用される代表的な無機塩基は苛性ソーダである。

ゲル化剤を用いる方法の代替法としてゲル化処理法がある。このような方法の例は急速冷却処理法である。この方法は別のゲル化法に追加して用いられる。この急速冷却法にはプレ・ゲルまたはゲルの成形工程とそのプレ・ゲルまたはゲルをゲルの生成に用いられたゲル化用溶媒の凍結点より少くとも上の温度に冷却されている溶媒の浴中へ滴下する工程を含む。ヒドロゲル材料の場合、普通、急速冷却法のゲル化用溶媒として水だけを用いることはない。なぜなら水は凍結し、拡散で支けないからである。急速冷却法をヒドロゲルに適用する場合、一般に、水/有機溶媒混合物が用いられる。アルギン酸塩の場合、水/エチレングリコール（少くとも約25%のエチレングリコールまたは有機溶媒を含む）がゲル化用溶媒として用いられる。次いで、プレ・ゲルまたはゲルを冷却されたアセトンの浴に入れる。このアセトンが水/エチレングリコール溶媒を置換する。

本発明の工程の第二段階では、ゲルは出発ゲル化用溶媒を架橋溶媒で置換することにより架橋のために準備される。ゲル化用溶媒は架橋用溶媒で直接置換されるか、または一種またはそれ以上の中間溶媒とそれに続く架橋用溶媒により間接的に置換される。架橋用溶媒は、ゲル化用溶媒または、中間溶媒が用いられる場合はその中間溶媒と相溶性でなければならない。架橋用溶媒は、また、ゲル形成性材料および架橋剤に対し非反応性でなければならない。架橋用溶媒の表面張力はゲル化用溶媒の表面張力より小さくてもよいし、大きくてもよいし、或いは同等のこともある。架橋用溶媒はゲル化用溶媒と実質的に等しい表面張力を有することが望ましい。これは、以下に考察するように、濃度勾配以上に溶媒を交換する必要をなくする。別の態様では、架橋用溶媒はゲル化用溶媒より小さい表面張力を有する。このような態様では、架橋用溶媒は中間溶媒の表面張力より小さいかまたはより大きい表面張力を有することもある。より望ましい態様では、架橋

用溶媒は約75ダイン/cmより小さい値を有する。更に望ましい態様では、架橋用溶媒は約50ダイン/cmと同等かまたはより小さい表面張力を持つ。特に望ましい態様では、架橋用溶媒は40ダイン/cmと同等かまたはより小さい表面張力を持つ。さらに特に望ましい態様では、架橋用溶媒は約30ダイン/cmと同等かまたはより小さい表面張力を持つ。

本発明の実施において有用な溶媒はクロロホルム、ジメチルスルホキシド、ピリジンおよびキシレンである。推奨される態様の多くでは、架橋用溶媒は非プロトン有機溶媒である。

架橋用溶媒がゲル化用溶媒より大きい表面張力を有する別の態様では、以上に説明したように、濃度勾配を用いてゲル化用溶媒を架橋用溶媒で置換する。

多くの場合、架橋剤はゲル化用溶媒と反応性であるから、ゲル化用溶媒は架橋の前に完全にしても実質的にゲルから除去されるべきである。ゲル化用溶媒と架橋剤との反応はゲル形成性材料の架橋の減少および/またはゲル化用溶媒の架橋ゲルからの除去の阻害をもたらす。例えば、ヒドロゲル中の水はトリレンジソシアネート(TDI)のような架橋剤と反応するであろう。架橋用溶媒によるゲル化用溶媒の置換は、本明細書中では、普通、溶媒交換工程と呼ばれる。出発ゲル化用溶媒から架橋用溶媒への変換の交換は架橋用溶媒による中間溶媒の置換に先立って行われる、一種またはそれ以上の中間溶媒による一回またはそれ以上のゲル化用溶媒の交換を含んでなる。

望ましくは、溶媒交換工程は出発ゲル化用溶媒の中間溶媒による置換、例えば表面張力の小さい中間溶媒、例えばアセトンによる水の置換を含む。中間溶媒はゲル化用溶媒および次いで用いられる中間溶媒または架橋用溶媒の両方と相溶性の溶媒から選ばれる。この中間溶媒はゲル化用溶媒より表面張力が低いことが望ましい。より望ましい態様では、中間溶媒は75ダイン/cmより小さい表面張力を持つ。更に望ましい態様では、中間溶媒は約50ダイン/cmと同等かまたはより小さい表面張力を持つ。特に望ましい態様では、中間溶媒は約40ダイン/cmと同等かまたはそれより小さい表面張力を持つ。更に特別に望ましい態様では、中間溶媒は約30ダイン/cmと同等かまたはそれより小さい表面張力を持つ。

中間溶媒とゲル化用溶媒との混合物である。

更に望ましい態様では、濃度勾配法は約10から25%の範囲の出発濃度を用い、次いで中間溶媒の濃度を段階的に約15から約25%増加させる。溶媒交換の回数を減らすために、濃度の増加分を20~25%にすることが特に望ましい。普通、出発ゲル化用溶媒が実質的に完全に中間溶媒で交換されてから、この中間溶媒は100%の架橋用溶媒に直接曝される。大半のゲル形成性材料にとって中間溶媒から架橋用溶媒への交換には勾配法は必要でないことが理論的に考えられるが、それでも中間溶媒と架橋用溶媒の交換に濃度勾配法が用いられる場合もある。一度、架橋溶媒への交換が行われてから、架橋反応を阻害するかも知れない出発ゲル化用溶媒または中間溶媒の痕跡量を除去するために、架橋用溶媒を用いて洗浄するのが望ましい。

各溶媒交換工程では、交換溶媒を平衡にさせるために十分な時間を掛けるべきである。平衡はゲル内部の交換溶媒の濃度がゲルの外表面の交換溶媒の濃度と平衡になる点である。少くとも一回の溶媒交換が行われるのが望ましい。望ましい態様の多くでは、少くとも二回の溶媒交換が行われる。溶媒交換の回数は2から10回の範囲で変るであろう。どんな交換試験の原案でも、工程数と交換の度に発生する有機廃液の量を減らすことが試みられる。一般に中間廃液は再利用され、各溶媒を回収するために再蒸留または分離される。

別の態様では、架橋用のゲルを調整するために追加方法が行われる。この方法は溶媒交換に追加して行われるか、または溶媒交換の替りに行われる。これらの方法は溶媒交換の替りに用いることもできるが、この方法の途中でまたは前に少くとも一回の溶媒交換を行うことが望ましい。かかる代替法の例は凍結乾燥法と超臨界液体抽出法である。凍結乾燥法は溶媒交換工程が不要なので有益である。一方、超臨界液体抽出法も中間溶媒交換法を併用してまたは併用しないで水をこの方法で交換できるので便利である。

凍結乾燥法は食品工業で材料の乾燥によく用いられている良く知られた方法である。凍結乾燥される試料は、まず、ゲル形成性材料が溶けている溶媒の凍結点以下の温度に冷却され、次いでこの技術分野で知られている方法で真空乾燥される。この場合、固体の結晶が昇華する。

架橋用溶媒がゲル化用溶媒より大きい表面張力を持つ場合、中間溶媒を用いることが推奨されるが、その中間溶媒は架橋用溶媒の表面張力より小さく、ゲル化用溶媒の表面張力より大きい表面張力を持つように留意すべきである。

一種以上の中間溶媒が用いられる場合、次いで用いられる中間溶媒はその前に用いた溶媒およびその次に用いる溶媒とだけは混ざり合う必要がある。例えば、ヒドロゲルの場合、水はまず、水とも、後で用いられるトルエンのような架橋用溶媒とも混ざり合うアセトンで交換される。アセトンは、幾つかの点を考慮すると、望ましい中間溶媒の一つである。アセトンは容易に入手でき、毒性も比較的小さい。それはまた水とトルエンに溶ける。使用できるその他の溶媒はメタノール、エタノール、プロパノールおよびブタノールのようなアルコール類；例えば、酢酸メチルおよび酢酸エチルのような酢酸エステル類；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどである。架橋のための溶媒としては、水に対する親和性が極く小さい非プロトン溶媒であるトルエンがよく用いられる。トルエンはまた本発明で用いられる架橋剤と比較的反応し難い。

ゲル化用溶媒を除去する時、ゲルの収縮や崩壊を起こさないでゲルの構造を維持するために、ゲル化用溶媒を中間溶媒で置換する時注意を払わなければならない。濃度、即ち前に用いた溶媒またはゲル化用溶媒に溶かした中間溶媒の濃度を各種程度に増加させた同じ中間溶媒を用いて、段々と何回も溶媒交換する必要がある場合もある。この漸進的に変る濃度間隔の同じ溶媒による溶媒交換を本明細書では濃度勾配溶媒交換法(a solvent exchange over a concentration gradient)と呼ぶ。この濃度勾配法はゲル中の液体成分の表面張力を段階的に減少させるために用いられる。一般に、有効な濃度勾配とは多孔体が生成できないかまたはその密度が1g/ccより大きくなる程ゲル構造を崩壊させない中間溶媒の濃度変化間隔のことである。若しゲルが崩壊すると、低密度の製品は得られない。固定化されたゲルは、ゲルの実質的な収縮を避けるために有効濃度勾配を用いる漸進様式で一種またはそれ以上の中間溶媒に曝される。より望ましくは、中間溶媒の出発濃度は約5から約25%の範囲にあるべきであり、濃度勾配溶媒交換が起きて濃度が10%またはそれ以上増加する。中間溶媒は、その中間溶媒が100%交換されるまでは、普通、

溶媒交換法と併用して、または替りに用いられるもう一つの方法は超臨界液体抽出法である。この方法は、基本的には、液相になっている超臨界CO₂を用いてゲル化用溶媒または中間溶媒を高圧で抽出することから成る。超臨界CO₂は非極性でゲル中に存在する溶媒を置換できる。圧力を戻すと、CO₂は多孔性の材料から抜け出す。この方法は現在無機のエーロゲルの製造に用いられている文献既知の方法に類似の方法で行われる。凍結乾燥法または超臨界液体抽出法を用いる場合、乾燥された材料は次いで架橋用溶媒に曝される。架橋剤は架橋された多孔体を形成させるために溶液としてまたは気相で供給される。架橋剤溶液の調製に用いられる溶媒は広範囲に変えることができる。このような溶媒またはガスは架橋剤の移送媒体として作用する。この移送媒体は、明かに、ゲル材料に対して不活性で、架橋剤を可溶にする能力を備えているべきである。超臨界液体抽出法は密度の非常に小さい、即ち約0.05g/cc以下の材料を作るのに推奨される方法と考えられる。

溶媒交換またはその代替工程の後でゲル形成性材料の高分子格子の架橋が行われる。架橋剤の選択はゲル形成性材料の選択に応じて変えられる。同様に、架橋剤の量は固定されたゲル中に存在するゲル形成性材料の量と希望される架橋の量に応じて変わる。ゲル形成性材料の高分子骨格中に存在する官能基と反応する架橋剤が選ばれる。基本的には、架橋工程で用いるために任意の数の既知の化学的架橋剤が選ばれる。架橋剤の例は高分子骨格に沿って存在するヒドロキシル基および/またはカルボキシル基を架橋するための結合剤として用いられるジアミンまたはポリアミンである。本発明の目的によく用いられるのはジソシアネート化合物である。このジソシアネート化合物は脂肪族、環式脂肪族または芳香族系である。2,4-トリレンジソシアネートのようなジソシアネートが推奨される。脂肪族および芳香族ジソシアネート系架橋剤に加えて、他の多くの化合物がヒドロキシル基を含む重合体の架橋に用いられることが分った。このような化合物の例としてはジエポキシド類、エピクロロヒドリン、アルデヒド類、ジアルデヒド類、トリメタホスフェート類、ビニルスルホン類、尿素・ホルムアルデヒド系およびハロゲン化脂肪族化合物類である。特定の化合物としてはビス(ヒドロキシメチル)エチレン尿素、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、

1. 3. 5-トリクロロ-および1. 3. トリアクリル-s-トリアジンが挙げられる。

この方法の最終工程は架橋溶媒から架橋された高分子物体を離することである。そのゲルの液相は各種の方法で除去できる。架橋用溶媒、用いられずに残った任意の架橋剤または架橋反応の副生物の混合物は単に固体の架橋生成物から流し出させて除くこともできる。架橋用溶媒を含む反応混合物はまた架橋物を真空処理に掛けることにより除去することができる。望ましくは、架橋工程で得られる固体の架橋物は単離され、真空オーブンの中で少くとも20℃の温度で少くとも約10から50 Lbsの減圧下で乾燥される。乾燥条件は架橋ゲル体の内部に残った溶媒または揮発性の架橋剤を迅速に蒸発させるように選ばれる。

本発明の多孔体およびそれより形成された物品のもう一つの利点は、この連続気泡架橋多孔体を単離する前のゲル形成時、単離中および単離後に行うことができる多様な化学修飾である。このゲル形成性材料はこの技術分野で通常用いられる試薬によって化学的に修飾できる-OH、-COOH、-OSO₂、-NH₂のような官能基を持っている。化学修飾で誘導される官能基の数は架橋時に反応したゲル形成性材料の官能基の数に左右される。架橋が少ないと、希望の化学修飾に利用できる官能基の数が追加されることになる。このゲル形成性材料の官能基で行うことのできる無数の化学修飾により本発明の多孔体および物品の応用範囲は殆ど無限になる。この物品は化学試薬の保存および輸送のための特定の支持体用に、例えば触媒反応または濾過媒体として絶縁用および分離技術用に修飾できる。アルギン酸は相当数のカルボキシル基を含み、キトサンはかなりの量の遊離のアミノ基を含んでおり、両者は多くの試薬により容易に修飾される。この両物質はまた化学修飾に利用できる無数のヒドロキシル基を含んでいる。これら材料をジソシアネートのようなヒドロキシル基に特異的に反応する試薬で架橋させたとしても、十分なヒドロキシル基が架橋に関与せずに残っており、更に反応させることができる。

本発明の追加の態様は、一種またはそれ以上の本発明の多孔体と液流とを接触させることからなる液流から一種またはそれ以上の物質を除去する方法に関する。無機および有機物質を除去することができる。この多孔体は特別の用途で希望さ

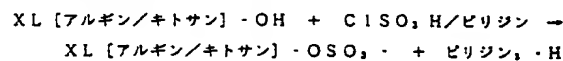
れる任意の望みの形状を取り得

本発明の新規な方法の一つは、一種またはそれ以上の金属を含む液流を一種またはそれ以上の本発明の多孔体と接触させることを含んでなる、一種またはそれ以上の金属を含む液流から一種またはそれ以上の金属を除去する方法に関する。この金属除去法は貴金属、およびウランウムのような放射性金属を含む重金属を除去する有効な方法を提供する。この多孔体は液流が流れ込んだり、流れ出たりできる入口手段と出口手段を有する容器の中に入れられる。

この多孔体は開放型の流通カラムまたは密閉型の反応器のような容器の中に充填される（入れられる）。多孔体は攪拌形式のタンク反応器、固定床反応器または流動床反応器中で用いることもできる。これらのタイプの反応器はこの技術分野では良く知られている。アルギン酸ソーダおよびキトサンは金属結合能を有することが知られている。普通、これら材料の物理的性質が、それらが水系液流の金属除去用にうまく定着するのを妨げている。しかし、本発明で説明したように、ゲルが多孔体に成形されれば、いかなるタイプのカラムまたは反応器にも適する物理的性質を持つことになる。

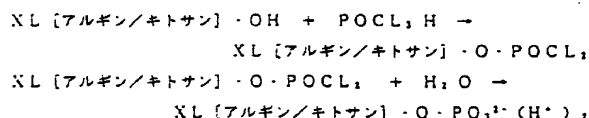
本発明の新規な方法は、一種またはそれ以上の金属を含む液流を一種またはそれ以上の本発明の多孔体と接触させて、一種またはそれ以上の金属を回収することを含んでなる、一種またはそれ以上の金属を含む液流から一種またはそれ以上の金属を回収する方法に関する。多孔体からの金属の回収はこの技術分野での常法によって行われる。多孔体から金属を脱離させる溶液を多孔体の上から通すことにより、金属は多孔体から分離される。金属を除去する方法は貴金属、およびウランウムのような放射性金属を含む重金属を回収する有効な方法を提供する。

一つの実用は本発明の材料のイオン交換樹脂としての利用である。例えば、キトサンまたはアルギン酸塩から誘導された多孔体は遊離のヒドロキシル基をクロロスルホン酸/無水ピリジンで次の誘導体となるように修飾することによってカチオン交換樹脂に変えることができる：

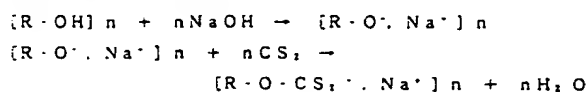


ただし、XLは架橋を意味する。

もう一つの例はオキシ塩化リン/ピリジンを用いるアルギン酸塩またはキトサン中の遊離のヒドロキシル基を逐次するリン酸エステルの付加である：



アルギンまたはキトサン・ゲンテートも可溶性ソーダの濃厚溶液中で架橋物と二酸化炭素の反応により合成できる：



ただし、Rは多数のOH基を有するゲル形成性材料である。

このような誘導体合成の化学はイオン交換能を導入するさまざまな可能性を明らかにするのに役立つであろう。アニオン性/カチオン性イオン錯化樹脂を製造する多くの異なる化学が、他の用途向けの他の誘導体合成の化学と並んでこの技術分野で良く知られている。

引法として、追加の官能基を有する高分子をこの多孔体に結合させ、次いでこれらの官能基を上記説明したように誘導体に変えることができるであろう。この方法で、望まれる機能を発揮して多孔体の汎用性を実質的に増すことができるであろう。

ゲル形成性材料の骨格も無数の他の方法で誘導変性できる。例えば、この材料の疎水性/親水性指数をその反応性のヒドロキシル基を疎水性または親水性化合物で誘導体化して変えることができる。例えば、フェニルイソシアネートでヒドロキシル基を修飾すると、未修飾の架橋ゲルより疎水性の材料が得られる。

本発明の架橋多孔性材料は活性物質（active agent）の媒体または支持用マトリックスとして用いることもできる。活性物質とは、反応または機能する活性を有する天然または合成物質のことである。活性物質は架橋多孔体の調製中の任意の点で、または架橋多孔体の調製後に、例えば塗布により添入する

ことができる。望ましい態様では、活性物質はその活性を実質的に失わないように、選定したゲル形成性材料と混合され、次いでその混合組成物を本発明の方法に従ってゲル化させ架橋する。架橋多孔体中のこの活性物質は強さ、多孔性または低い密度のような多孔体の性質が要求されるような用途で用いられる。活性物質の例は気泡全体またはその一部分である各種の生体から誘導される物質であり、その物理的性質のために用途が限定されているが、予想以上の選択性および能力で各種金属を封鎖する性能を有する。欠点の一つは、常に、これら物質の物理的性状であった。即ち、それらは粉末状またはゼラチン状の塊であった。これらの金属錯化剤をゲル形成性材料の内部に包括および/または表面に付着させることにより実質的な工業用として機能するような有用な形状にすることができる。

本発明の架橋多孔体は修飾されていても、されなくても低密度、望ましい孔の容積および/または孔径のような他の素晴らしい物理的特性を有している。これは、実用的に見ると、この材料中に、それに添入される他の材料を保持するか、包含するために利用できる大量の空間が存在することを意味する。この性質に工業的に大きい意味を持たせる要因はその架橋物が低い密度と利用可能な内部容積を有すると共に、有益な強度特性を示すことである。本発明の多孔体のこの尋常でない性質を発揮させる一つの方法は、その空孔を物質の吸収に利用することである。例えば、この多孔体は希望の物質の吸収を容易にするおよび/または吸収能を高めるために活性物質を含浸することができる。

本発明の架橋多孔体が用いられるもう一つの方法は、殺菌剤、可塑剤、安定剤、酸化防止剤などの添加剤をマイクロカプセルのように架橋ゲルの中に入れてプラスチック材料に添入することである。現在、プラスチック添加剤は加工中のある時点で前駆体材料中に物理的に混合されている。この方法の実質的な影響は混合物の調製成分の緩みにより高分子材料のモジュラスが低下することである。このような強度低下は、添加剤による低下効果を相殺するために調製充填材および強化材を充填する必要を生じさせる。多孔体に添加剤を入れてマイクロカプセルを形成させ、そのマイクロカプセルをプラスチック前駆体に添入すると、添加剤の添加による全体としての強度低下は添加剤が直接添入された場合より非常に小さくなる。これはマイクロカプセル内に封じ込められた添加物はプラスチックの機

造成分から相分離するためである。更に、マイクロカプセルは特定量の添加剤の放出を調節するように改質できる。その場合、プラスチックの使用寿命は永くなる。多くのプラスチックが持つ制約の一つは、添加剤が表面へのマイグレーションや損失によってプラスチックから無くなった時、その添加剤によって付与されていた性質を失うことである。かくして、酸化防止剤または可塑剤の減損速度を制御することによりプラスチックは改良されることになる。

親金属性 (metallophilic) の物質をゲル形成性組成物に添加することにより、一種またはそれ以上の金属に対する結合能と選択性の高い組成物を形成させることができる。ここで用いられる親金属性とは、有益な金属結合能を有する物質という意味である。これらの親金属性物質は天然に存在する生体材料またはこの技術分野で金属の除去用および回収用に知られているオキシム類のような合成化合物である。親金属性物質は要望される液流から一種またはそれ以上の金属を除去するのに十分な金属結合能を有することが望ましい。望ましい態様では、この親金属性物質は天然に存在する生体材料である。天然に存在する生体材料と少くとも一種の本発明の多孔体を含んでなる組成物をバイオ組成物と呼ぶ。アルギン/キトサン架橋混合物に生物活性物質を導入することにより広範囲のバイオ組成物を調整することができる。そのような物質の例は活性汚泥、藍色植物、タンニン酸、フミン酸およびその他の生体材料である。このような材料はゲル形成性材料と混合される。このゲルは次いで溶媒交換され、基本的には前に説明したような方法で化学的に架橋される。添加成分を注意深く選択することにより、この方法で金属を含有する廃液流を効率的に処理できるように設計された一群の生体吸着剤が得られる。

本発明の材料を利用するもう一つの分野は炭素化の分野である。天然ガスはこの国において豊富でクリーンなエネルギー源である。現在、石油系燃料が用いられている自動車エンジンおよびその他のエンジン用の燃料としてのその利用を阻んでいる一つの要因はこのガスの安全な貯蔵と輸送である。或る種の高分子は炭化により天然ガスを吸収して固定化する材料を生じる。天然ガスは固体の炭素材料に吸収されると危険性が非常に減り、この吸収された天然ガスをモーターを持つ乗物の動力源として使用することさえ考えられる。修繕および未修繕の本発明

の架橋多孔体もまた天然ガスを、放出する。

本発明の架橋ゲルは型板 (template) としても用いられる。この架橋ゲルが特殊用途の観点から見て物理的制約がある場合には、架橋ゲルの有益な性質を他の材料に移し入れるために型板法が用いられる。例えば、このゲルはその上に優れた強度または耐熱性を有する不活性な無機材料を沈着させる型板として用いられる。この無機性の外被を沈着させた後、ゲル型板はエッチングによりまたは化学的に消化して除去され、元の型板の孔の特性と大きい表面積を保持した無機性の“殻” (“casting”) が後に残る。一つの型板法を説明すると次の通りである：1) 架橋ヒドロゲルの内表面でスチレンを重合してこの型板の全ての孔と表面の事実上の皮膚型を形成させる。2) スチレン重合体の上に炭素の層を沈着させる。3) この炭素層をシリラン化し、ゆっくと約300℃に加熱する。この方法でこのような低温でも炭化ケイ素の層が生成する。架橋多孔体は酸によるエッチングまたは過酸化水素などで化学的に消化して取除かれる。炭化ケイ素は極めて強い材料で、素晴らしい触媒として役立つ。この型板架橋ヒドロゲルは表面積が大きいという性質と同時に除去が容易なことから、この材料は型板として用いられる理想的な候補者となる。以下の実施例は本発明者の発明を単に例を挙げて説明するものであり、何等かの意味で限定するものと考えべきでない。

材料の性質の測定法

表面積は窒素吸着法で測定した。試料をまずヘリウム雰囲気中、50℃で16時間脱気した。NY、サイオisset (Syosset) のクワンタクロム社 (Quantachrome Corp.) 製の連続フローガスクロマトグラフィ-装置を用いるクワンタソープ系 (Quanta sorb system) で吸着/脱着測定を行った。報告した値は液体窒素温度78K、ヘリウム中での窒素の分圧0.3、総流速20 cm³/分、一点法で測定した値である。表面積はBET (Brunauer, Emmet and Teller) の等温吸着曲線を用い、装置製造会社が推奨している方法で計算された。

見掛けの高密度、孔の容積および平均孔径は水銀ポロシメトリーで求めた。試料をまずヘリウム雰囲気中、50℃で16時間脱気した。マイクロメテイクス、ノルクロス社 (Micromeritics, Norcross, GA.) 製の

オートポア (Autopore) 9210水銀ポロシメーターで測定した。20から60,000 Lb/in² (138,000から410,000,000 Pa) の圧力範囲で大体等しい対数間隔で測定した。ウォッシュバーン (Washburn) の式を用いて圧力から孔径を求めた。ここで、水銀の表面張力を485 dyne/cm、接触角を140度と仮定した。対応する孔径は10 μmから3.6 nmである。見掛けの高密度は圧力20 Lb/in² (138,000 Pa) で測定される。孔の容積は圧力が実験の範囲で変化した場合に膨らんだ孔を含む。平均孔径は孔の容積/孔の総面積の4倍と定義する。ここで、所定の孔径の孔についての孔の表面は形が円筒状であると仮定して孔の容積の増分から計算した。操作および分析はポロシメーターの製造者が推奨している方法に従った。

一般に、架橋した材料の圧縮性の測定に用いられた方法は1982年版米国材料試験協会標準規格書 (1982 ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS) : 36部、プラスチック材料、フィルム、強化および発泡プラスチック：高弾性繊維および組成物 (Plastics - Materials: High Modulus Fibers and Composites) : 169-172頁、ASTM指定法: D1621-73 (1979年再認可) : ASTM、ペンシルバニア州 (PA)、フィラデルフィア (Philadelphia) の中で説明されている方法である。この方法は硬質発泡材料の圧縮荷重下での挙動に関する知見を提供する。変形データが得られ、完全な荷重-変形曲線から任意の荷重での圧縮応力および有効弾性率を計算することができる。この方法を簡単に説明すれば、次の通りである：立方体の架橋材料の全方向の寸法を±1%の精度で測定し、インストロン型万能試験機の可動板の間に置いた。試料の全負荷面に均一に分布するように試料に荷重を加えた。クロスヘッド (デフレクション: deflection) の移動速度は0.1±0.01インチ/分である。荷重圧力に加え、試料の変形を測定し、変形量を自動記録計で記録した。圧縮応力の値を縦軸に、対応する圧縮変形の値を横軸にプロットして得た圧縮応力-変形図を用いて本明細書で示した架橋材料の圧縮性を記述した。

実施例1

架橋アルギン酸塩からの多孔体 (マトリックス) の調製

アルギン酸ソーダ5グラムを蒸留水100 mL中に加えて5%の溶液を得た。アルギン酸ソーダを加えた後、水和させるためにこの溶液を16時間放置した。次いで、十分水和された重合体を遠心分離して気泡を除いた。この粘りような溶液を0.02 Mの塩化カルシウムの溶液に曝し、ゲルを固定化または凝固させた。固定化工程が完全に進んでから、ゲルを体積約1 ccの立方体に切り、このアルギン酸カルシウムの立方体を蒸留水中に25%のアセトン (v/v) を含む溶液に曝した。平衡に達した後、この25%のアセトン水溶液を換液し、50%アセトン/水溶液で置換した。平衡に達した後、この50%のアセトン水溶液を換液し、次いで75%アセトン/水溶液で置換した。この溶液混合物の中で平衡に達せしめてから、この溶液混合物を100%のアセトンで置換した。次いで、この立方体を100%トルエン中で平衡にし、2,4-トリレン-ジイソシアネート (TDI) を3.3 mL加えて架橋した。塩基触媒としてトリエチルアミンを加えた。この溶液を100-110℃に加熱し、約16時間放置して反応させた。架橋後、試料を新しいトルエンで洗浄し、真空乾燥機中で乾燥した。次の表に出发製品の各種物理的性質を示した。

架橋アルギン酸塩の性質

見掛けの高密度:	0.164 g/cc
表面積:	380 m ² /g
孔の容積:	2.97 cc/g
平均孔径:	365 オングストローム
圧縮性:	347 psiでの降伏量10%

実施例2

架橋アルギン酸塩からの多孔体の調製 (スケールアップ)

高粘度のアルギン酸ソーダ30グラムを蒸留水600 mL中に加えた。この粘りような5%アルギン酸ソーダ塩溶液を水和のために16時間放置した。次いで、

この溶液を2000RPMで30分遠心分離して気泡を除いた。この粘りょうなヒドロコロイド溶液の上に塩化カルシウム溶液(0.2M)を注ぎ、ゲルを形成させた。このゲルを16時間放置して固定化し、十分固定化させたゲルを体積約1ccの立方体に切った。この立方体を実施例1で説明したのと同様な方法で洗浄し、溶媒交換した。この溶媒交換した材料を触媒量のトリエチルアミンの存在下で20mLの2,4-トリレン・ジイソシアネート(TDI)を用いて架橋した。架橋は実施例1で説明したように100-110℃の温度で行われた。架橋後、試料を新しいトルエンで洗浄し、真空乾燥機中で乾燥した。次いで、この最終試料の見掛けの嵩密度と表面積を測定した。

実施例3

架橋キトサンからの多孔体の調製

キトサンのフレーク5グラムを稀酢酸の溶液(蒸留水96mL+水酢酸3.75mL)に溶解した。このフレークを十分水と和させ、遠心分離して気泡を除いた。この粘りょうなヒドロコロイドを10%(w/w)の苛性ソーダの溶液に24時間接触させて、ゲルを作った。次いで、このゲルを薄く切り、蒸留水で洗浄して、過剰のNaOH溶液を除いた。次いで、この洗った薄片を実施例1で説明したのと同様な方法でトルエンに溶媒交換し、上で説明したのと同様な方法で、2,4-TDIを用いて架橋した。次いで、架橋生成物を真空乾燥機中で乾燥し、粉砕して粉末(40メッシュまたはそれ以下)にした。下の表に最終製品の物理的性質を示した。

架橋キトサンの性質

見掛けの嵩密度	: 0.0877g/cc
表面積	: 364m ² /g
孔の容積	: 4.386cc/g

実施例4

架橋ヒドロゲルからの低密度多孔体の製造に用いられる溶媒交換工程の最適化 ヒドロゲル材料を多くの適した工業用架橋剤で最適条件で架橋するために、出

る実用的方法である。また、この交換はバッチ式で行われるので、使われた洗浄溶液は、次の交換で再利用される。このような結果は、水からトルエンへの完全な交換が最少の溶媒量で真大な有機溶媒廃水を生じさせずに行われるので、重要である。

実施例5

架橋アルギン酸塩からの超低密度多孔体の調製

100mLの蒸留水中で0.25%のアルギン酸ソーダの溶液を十分水と和させた。次いで、この水和溶液(ブレイゲル)をシリンジに移し、ゲル中の気泡を除くために遠心分離した。このブレイゲルを0.2Mの塩化カルシウムの溶液に滴下し、得られたベレットを凝固させた。次いで、塩化カルシウムの溶液を横流し、このアルギン酸カルシウムベレットを大量の蒸留水で洗浄し、過剰の塩化カルシウムの溶液を除去した。この洗浄工程に続いて、ベレットをトルエンで溶媒交換し、実施例1で説明したようにして2,4-TDIを用いて架橋した。次いで、このベレットを凍結乾燥用フラスコに移し、-20℃に冷凍し、次いで12から16時間凍結乾燥した。その密度、表面積および孔の特性を測定した。

超低密度架橋アルギン酸塩の性質

見掛けの嵩密度	: 0.042g/cc
表面積	: 200m ² /g
孔の容積	: 2.917cc/g
孔の面積	: 226m ² /g
平均孔径	: 517オングストローム

実施例6

急速冷却法を用いて出発ゲルを固定化する架橋アルギン酸塩の調製

アルギン酸ソーダ50mgをエチレングリコールの5%水溶液10mL中に入れ、放置してゲルにした。次いで、十分に水相したゲルを冷却したアセトン(-40℃、ドライアイス上)100mL中へ押し出しながら滴下した。この温度に急速に冷却すると、アルギン酸ゲルは硬くなるが、ゲル混合物中のエチレ

ンヒドロゲル中の水を架橋溶媒に置き換える。適した代表的架橋溶媒としてトルエンを選んだ。水をトルエンまたは他の架橋溶媒で置換する前に、水を表面張力が水より小さく架橋溶媒の表面張力より大きい非プロトン中間溶媒で置換するのが有益であることが多い。中間溶媒としてアセトンが選ばれた。ヒドロゲルをアセトン濃度の高い溶液に急に曝すと、ゲルの部分的収縮が起きることが観測されたが、これは低密度材料を保持するためには避けるべきである。ゲルを実質的に収縮させずに溶媒の使用を最少にするために、順次ゲルによって持ち耐えられる中間溶媒(水)の温度増加の最大段階幅を決定しなければならない。これを、純アセトンでの水の置換に到達させるのに用いた中間溶媒の温度勾配だけを変えて、同じ材料を用いた四種の架橋ゲルを作った。例えば、ヒドロゲルの水を純粋のアセトン(100%)で直接置換した。他の三種の試料では、10%、25%および50%の温度勾配が用いられた。各勾配でヒドロゲル中の中間溶媒(アセトン)の濃度を段階的に100%にまで増加させた。例えば、水中の10%のアセトンから9回の同じ増加幅でゲル中のアセトンを100%に到達させた。ゲルの収縮を評価するために、代表的母集団(n=10)の出発ベレットの直径を測定し、次いでそのベレットを次段階のアセトン濃度に曝した。15分の平衡化時間の後、ベレットの直径を再測定し、ベレットが100%アセトン中に存在するようになるまで繰返した。最後に、このベレットを100%のトルエン(架橋のための最終溶媒)中に直接入れるか、またはトルエンに入れる前に新鮮なアセトンで更に洗浄した。図4に示した結果は段階幅とゲルの収縮の間に明確な相関性があることを示す。ベレットを100%のアセトンに直接曝すと体積が60%以上減少する。2段階で(50%/1段階)でアセトン濃度を100%にする収縮は約25%以下になる。4段階(25%/1段階)で100%アセトンにしたベレットでは約24%の収縮が見られた。一方、10段階で(各段階10%)アセトン100%に増加させると、ゲルは約20%収縮するだけである。更に、これらのベレットは極く僅かな追加の収縮だけで100%のトルエンに曝すことができる。それ故、アセトンへの完全な変換は4増加段階(25%アセトン/水、50%アセトン/水、75%アセトン/水、100%アセトン)のような少い段階で実際に行われる。この段階溶媒交換法は溶媒の使用を最少にす

ングリコールのために凍結しない。押し出したベレットを冷アセトン中で約1/2時間置き置き、次いでアセトンを換し、このベレットを窒素雰囲気中に置かれた、前もって冷却した乾燥アセトン80mLの入った100mLの梨型フラスコに移した。このフラスコを放置して約22℃まで暖め、次いでモル過剰の2,4-TDIを二度加えてゲルを架橋させた。乾燥した試料の最終嵩密度は約0.028g/ccであった。

実施例7

ゲル化剤として稀薄有機酸を用いる架橋アルギン酸塩の調製

2%のアルギン酸ソーダ溶液(12mL)を10%の酢酸(v/v)200mL中へ押し出ししながら滴下した。このベレットを一晩放置して固定化し、水で洗浄して酢酸を除去し、次いで溶媒交換し、上で説明した方法でTDI架橋した。このベレットを実施例5に示したようにして一晩凍結乾燥した。粉砕していないこのベレットの最終嵩密度は約0.031g/ccであった。

アルギン酸ソーダをゲル化させる能力を有する他の有機酸にはアジピン酸およびギ酸があるが、HCLのような単純な鉱酸は逆の効果を有し、ゲルを実質的に完全に破壊した。

実施例8

架橋材料の最終密度に及ぼす出発ゲル濃度の効果

架橋材料の最終密度に及ぼす出発ゲル濃度の効果を、その濃度を段階的に増加させた一連のゲルを調製し、最終の乾燥架橋生成物の密度を比較することにより求めた。出発濃度0.25%、0.5%、1.0%および2.0%でゲルを調製した。実施例5で説明したようにしてこれらゲルを0.2MのCaCl₂溶液に滴下して入れ、固定化してベレットにした。このアルギン酸カルシウムベレットをトルエンで溶媒交換し、実施例1で説明したようにして2,4-TDIを用いて架橋させた。架橋に続いて、反応溶液を横流し、ベレットを乾燥した。次いで、この乾燥物を粉砕して大きさが約20メッシュ以下の粉末にし、その見掛けの嵩密度(ABD)を測定した。図5から分かるように、所定材料での最終ABDはそれが作られた出発ゲルの濃度に強く依存する。このような観測事実は、材料の最終密度は希望の密度が得られるように出発ゲル濃度を選ぶことにより制御できる

ことを意味する。

実施例9

架橋ゲルから成形した多孔体の密度と孔の大きさとの相関性

前の実施例で説明したのと同じ4種の試料について、水銀ポロシメトリーを行った。その目的は、架橋アルギン酸塩の最終ABDとこの材料の平均孔径との間に相関性が存在するかどうかを決めることである。図6から分かるように、そのような相関性が存在する。見掛けの密度が減少すると、調べた範囲内で平均孔径は増大することが分かる。これらの結果は一定の制限下で最終架橋物の孔径を制御できることを意味する。例えば、若し特定の用途で200から300オングストロームの孔径（固定化酵素の支持体用に理想的）が要求されるとすると、適切な出発濃度のゲルを加工して最終密度約0.15 g/ccまたはそれ以上の最終製品を得ることができようであろう。

実施例10

架橋バイオヒドロゲルから成形した多孔体の密度と表面積との相関性

表面積と密度との間に説明できる相関性が存在するかどうかを調べるために密度を変えた数種の架橋アルギン酸塩試料の表面積を測定した。図7に見られるように、ABDと表面積との間に相関性が存在する。二本の直線（実験と点線）に沿って並んでいるデータの点は加工条件の異なる二つのグループを代表する。実験（下）に沿った試料はペレットとして加工され、2・4・TDIで架橋後凍結乾燥された。点線（上）に沿って並んでいるデータの点は立方体として加工され、真空乾燥炉の中で乾燥された。特定の用途で最少の表面積、即ち300 m²/gを持つ材料が要求されることもある。その場合、出発ゲル濃度と加工法を注意深く選定してこの期待される範囲の表面積を有する材料を製造することが可能である。

実施例11

架橋ゲルの製品用の各種天然起源ヒドロゲルの有用性

各種天然起源ヒドロゲルについて、低密度架橋ゲル材料を生成する性能を調べた。次の材料が試験された：アルギン酸ソーダ、キトサン、寒天、カラギーナン、ローカストビーンゴム、グアゴム、アラビアゴム、ガッチイ（Ghatti）ゴ

ム、ペクチン、トラガントゴ、ビザンタンゴム、アラビアゴム、ガッチイゴム、トラガントゴムおよびウーダンゴムを蒸留水に溶かすや粘性溶液が生成するが、そのいずれについても良いゲル化法が見付からなかった。ペクチンは次の方法でゲル化された：蒸留水100 mL中にペクチン5 g、塩化カルシウム3 gおよびクエン酸0.2 gを添加した。この混合物をゆっくり80℃まで加熱し、室温まで放冷した。生成したペクチンゲルは使える程十分強くはなかった。アルギン酸ソーダの5%溶液は0.2 MのCaCl₂中で固定化され、そしてキトサンの5%溶液は稀酢酸（約4% w/w）中でゲル化され、次いで10% NaOH（w/w）中で固定化された。寒天の水溶液とカラギーナンの水溶液の5%混合物を約100℃に加熱し、次いで放冷すると、固定化して硬いゲルになった。グアゴムとローカストビーンゴムの5%溶液を調整し、次いでホウ酸ソーダで固定化した。ゲル化に続き、これらゲルを体積約1 ccの立方体に切った。これら立方体試料を実施例1で説明したような方法で溶媒交換し、架橋し、次いで乾燥した。これら各種材料の有用性を評価するためにそれらの正味の収縮を測定した。これらの材料は収縮すると密度が大きくなるから、この収縮を評価基準として用いた。そこで、出発立方体試料の統計的代母集団（n=5）の寸法をマイクロメーターを用いて測定し、そして溶媒交換工程後、架橋工程後および最終乾燥後に寸法を再測定した。図8から分かるように、キトサンとアルギン酸ソーダが優れた性質を示す。寒天とカラギーナンは、溶媒交換時には最少の収縮を示す。しかし、これら二つは崩壊して元の体積の切片になる。ローカストビーンゴムとグアゴム試料は最初の溶媒交換工程で壊れた。寒天とカラギーナンの溶媒交換工程中には壊れないという事実は、他の架橋法ではそれらが候補となる可能性があることを示す。

比較例

特開昭61-133143号公報「重金属吸収剤」に開示されたキトサンの架橋法を用いて試料を調整した。この特許公報の実施例1の説明に従って試料を調製した。その記載の処方箋で製造した材料の収縮を用いてこの材料の崩壊を評価する指標とした。これら材料の崩壊の程度を本発明の方法を用いて得られた値と比較して二つの方法の相対的有用性を求めた。キトサンを酢酸または酢酸などの稀

酸と混合しゲルを作り、次いで苛性ソーダの溶液の中に入れた。キトサンは凝固して乳濁色のほろほろに掛け易い材料を生成した。この凝固したキトサンペレットを直接アセトンの中に入れ、新しいアセトンで洗浄後、2・4・トリレンジイソシアネートを加えて架橋した。このキトサンペレットはアセトンに最初に曝した時に収縮した。20個のペレットの出発直径をマイクロメーターを用いて測定した。このペレットは平均出発直径2.27 mmから乾燥後僅か1.457 mmになり、直径の57.5%が失われた。一方、本発明の実施例1の方法を用いた場合、その損失は僅かに約3.3%であった。

実施例12

架橋アルギン酸塩マトリックス（多孔体）への各種金属の結合

混合した金属Cd（II）、Ni（II）、Pb（II）、Cu（II）およびCr（III）の水系媒体中での異なるレベルでの結合。

蒸留水でアルギン酸ソーダの2%（w/v）溶液を調整し、約16時間放置して十分水相させた。このアルギン酸ソーダの溶液をシリンジに入れ、その粘性のような溶液を0.2 MのCaCl₂を含むビーカー中に滴下して入れた。得られたペレットをCaCl₂溶液中に少くとも16時間放置して固定化した。次いで過剰のCaCl₂を除くために蒸留水で洗浄した。次いで、このアルギン酸カルシウムペレットを実質的に実施例1で説明したようにして溶媒交換し、2・4・TDIで架橋させた。この架橋ペレットを新鮮なトルエンで洗い、真空乾燥機中で50℃で乾燥した。次いで、この乾燥ペレットをウィリーの小型粉砕機（Wiley bench mill）を用いて粉砕し、40メッシュの篩を通過する程十分小さい粉末を得た。この粉砕アルギン酸塩架橋マトリックスを以下に説明される金属の結合の試験に用いた。

粉砕架橋アルギン酸塩マトリックス50 mgを6本の試験管（16 mm×100 mm）の各々に採取した。この吸着体マトリックスを、まず、予め5 mLのメタノールで濡し、次いで10 mLの蒸留水で二回洗浄した。次の各金属：Cd（II）、Ni（II）、Pb（II）、Cu（II）およびCr（III）の夫々を10 ppm、100 ppmおよび1000 ppmを含む混合金属溶液を調製した。各混合金属溶液のpHを稀硝酸で3.6に調整し、濾過した後金属結合

分析に用いた。各混合金属溶液の10 mLを、この濡し、洗浄した吸着体マトリックスを含む試験管の二本ずつに入れた。各試験管に小さい磁気攪拌棒を入れ、この接触混合物を攪拌しながら2時間反応させた。接触期間の終りに全ての試験管を遠心分離にかけ、吸着体マトリックスをペレット状にし、次いで上澄み液を、バスターール（Pasteur）ビベットで注意して取り出した。次に、この上澄み液のCd、Ni、Pb、CuおよびCrを原子吸収スペクトル分光分析法（AAS）で分析した。ペレットを酸で加水分解して消化し、ペレット中の各金属の水準をAAS法で測定した。混合金属標準溶液もAAS法で分析し、各金属の出発濃度を確めた。

図9に10、100および1000 ppmレベルの液に曝した上澄み液（クロスハッチ）およびペレット（塗りつぶし）中に含まれる各金属の二回の分析から得た値の平均値を示した。この図から分るように、総金属の回収は非常に良く行われ、殆どの場合、接触混合物に添加された総金属の少くとも95%がペレットと上澄み液成分の組合わせの中に回収される。100 ppmレベルでのCr（III）の場合だけは、回収率は90%以下であった。架橋アルギン酸塩マトリックスを10 ppmレベルの液に2時間曝すと、Niを除いて全金属の95-100%がペレット画分に結合されることが分った。Niの場合、その81%がペレットに回収された。100 ppmレベルでは、加えたPbの実質的に全部がペレット（粘着された）画分中に見いだされる。この吸着体はこの中レベル濃度では添加したCuの約70%、CdとCrの50%、そしてNiの約20%を結合することが分かった。1000 ppmのレベルで曝すと、Pbの約50%、Crの20%、Cuの11%、Cdの7.5%、そしてNiの約4%がこのペレット中に回収された。1000 ppmのレベルで曝した場合の結合した全金属の総量は約9.25 mgまたは吸着体の重量の約18.5%である。1000 ppm暴露レベルで結合した各金属の、吸着体1グラム当たりの結合した金属のmgで表した量は次の通りであった：96 mg/g、Pb：45.4 mg/g、Cr：21.8 mg/g、Cu：14.4 mg/g、Cd：7.5 mg/g、Ni：1.000 ppmレベルで曝した場合に結合した各金属のモル数は次の通りであった：Cr 43.5 マイクロモル；Pb 23.1 マイクロモル；Cu 17.2 マイ

ロモル：およびCdおよびNiの各々の約、マイクロモル。

実施例13

架橋キトサンマトリックス（多孔体）への各種金属の結合

架橋キトサンマトリックスによる混合した金属Cd (11)、Ni (11)、Pb (11)、Cu (11) およびCr (11) の水系媒体中での結合。

蒸留水中でキトサン・アセテートの2% (w/v) 溶液を調製し、十分水とさせた。この溶液を10% NaOHを含む溶液中に滴下して入れ、固定化ゲルのペレットを形成させた。このペレットを蒸留水で洗浄し、次いで実質的に実施例3で説明したようにしてトルエンで溶媒交換し、2.4-TDIで架橋した。次いで、この架橋ペレットを実施例3で説明したようにして乾燥し、40メッシュの粉末に粉砕し、予め濡し、そして洗浄した。次の各金属：Cd (11)、Ni (11)、Pb (11)、Cu (11) およびCr (11、111) の夫々を10ppmを含む混合金属溶液を調製した。これら金属の全てを含む溶液のpHを、5.4~5.5に調整し、使用前に通過した。実質的に実施例12で説明したのと同様の方法で金属結合試験を行った。

図11に混合金属溶液に曝した上澄み液（クロスハッチ）中およびペレット（塗りつぶし）中に含まれる各金属の二回の分析から得た値の平均値を示した。一般に、添加された金属の95%以上が接触混合物の上澄み液とペレット面分の組合せの中にあるとして説明できる。回収されたCrとCuは全部吸着体に結合していた。回収されたPbの約90%とCdおよびNiの45~47%もペレット面分に結合していた。

実施例14

架橋アルギン酸塩マトリックスへのウランウムの結合

実施例1で説明したと同様の方法で5%アルギン酸カルシウムゲルから調製した、粉砕した架橋アルギン酸塩の50mgの試料8個を、実施例12で説明したようにしてメタノールで濡し、蒸留水で洗浄した。975ppmのウランウム（硝酸ウランウムとして）を含む母液から105ppm、251ppm、472ppmおよび916ppmのウランウムを含む標準溶液を調製した。これら溶液のpHを使用前に3.9~4.0に調整した。各溶液100mLを予め濡し、洗

次いで0.2MのCaCl₂溶液を加えてアルギン酸カルシウム複合ゲルと対照ゲルを生成させた。これらゲルを約48時間放置して十分固定化し、次いで立方体に切った。この立方体を蒸留水で洗浄し、過剰のCaCl₂とフミン酸およびタンニン酸の可溶分を除去した。これらゲルを実施例1で説明したのと同様の方法で溶媒交換し、架橋させた。この乾燥した架橋材料をワイリーの小型粉砕機を用いて粉砕し、40メッシュのステンレス鋼の篩を通してから以下に説明する篩の結合試験に用いた。

対照材料および複合架橋材料の、水溶液から銅イオンを除去する能力を次の標準法に従って測定した：40~50mgの各材料の一对の試料を実施例12で説明したようにして予め濡してから洗浄した。1000ppmのCuを含むCuSO₄の母液を調製し、蒸留水で適当に希釈して名目Cu濃度が25、50、100および250ppmの標準溶液を得た。液のpHを5.5に調整し、また正確な濃度を原子吸光分光分析法（AAS）で決めた。各溶液の一对の100mL液を予め濡し、洗浄した吸着体の入ったエルレンマイヤーフラスコに入れた。次いで、これらフラスコを30℃で2時間振盪しながら処理した。この接触期間の後で上澄み液の銅含有量をAAS法で分析し、銅の吸着量を差から計算した。対照の容器も同様に処理し、暗結合（background binding）が起きないことを確認した。

この銅結合試験の結果を下の表に示した。示した数値は各暴露レベルでの二つの観測の平均値である。下のデータから分るように、架橋アルギン酸塩マトリックス中にフミン酸またはタンニン酸が含まれると、活性物を含まない架橋マトリックスに較べて銅の結合能が有意に向上することが観測された。

浄した架橋アルギン酸塩吸着体I 各二個ずつに加え、室温（約24℃）で攪拌しながら、2時間処理した。2時間の平衡接触期間の終りに上澄み液のウランウム含有量を誘導結合高周波プラズマ分光分析法（ICP）で分析し、吸着体への結合量を差から求めた。吸着体を含まない容器に入れたウランウム標準溶液からなる同時対照試料も実験試料と並行して処理し、バックグラウンド結合が起きないことを確認した。

ウランウム結合実験の結果を次の表に示した。示した数値は、各暴露レベルの二つの観測結果の平均値である。105ppmのように比較的低い暴露レベルの場合でさえ、吸着体1グラム当たりウランウム187mg以上の吸着が認められた。最高暴露レベル（916ppm）で最大吸着能、吸着体1グラム当たりウランウム約280mgまたは約28重量%が観測された。

架橋マトリックスのウランウム吸着能

出発暴露レベル (PPM)	溶液平衡濃度 (PPM)	結合 (MG)	結合MG/1G吸着体
105	10.7	94.3	187.3
251	125	126	250
472	369	103	204.2
916	776.5	139.5	279.8

実施例15

架橋マトリックスの内部に固定化した活性金属結合剤の金属回収への利用

アルギン酸塩架橋マトリックス内に固定化するために、金属結合能を有すること知られている天然材料であるフミン酸とタンニン酸を選んだ。蒸留水中でアルギン酸ソーダの2% (w/v) 溶液を調製し、十分水とさせた。この2%アルギン酸ソーダ溶液100mLに2gのフミン酸を加えた。また、2%アルギン酸ソーダ溶液の別の100mLに2gのタンニン酸を加えた。活性物を含まない2%アルギン酸ソーダ溶液100mLを対照試料とするために、これら“複合ゲル”と同時に処理した。これら溶液を良く混ぜ、低速で遠心分離して気泡を除き、

架橋アルギン酸塩マトリックスおよび

フミン酸およびタンニン酸複合体による銅の吸着性能

架橋アルギン酸塩対照マトリックス

出発暴露レベル (PPM)	溶液平衡濃度 (PPM)	結合 (MG)	結合MG/1G吸着体
21.4	5.6	1.58	31.5
42	22	2.0	39.8
98	69	2.9	57.1
250	220	3.0	59.6

架橋フミン酸 + 架橋アルギン酸塩マトリックス

出発暴露レベル (PPM)	溶液平衡濃度 (PPM)	結合 (MG)	結合MG/1G吸着体
22.6	0.6	2.2	54.3
50	21.1	2.89	71.7
101	70.9	3.01	75.3
250	211.5	3.85	96.5

架橋タンニン酸 + 架橋アルギン酸塩マトリックス

出発暴露レベル (PPM)	溶液平衡濃度 (PPM)	結合 (MG)	結合MG/1G吸着体
22.6	0.4	2.22	48.9
50	14.4	3.56	79.1
100	65	3.60	80
250	205.6	4.5	98.9

実施例16

架橋ゼラチンマトリックスの調製

ゼラチン(275 bloom*) 5グラムと蒸留水100mLを混合し、攪拌しながら90-100℃に加熱した。この粒状のゼラチンが完全に溶けてから、溶液を放置して室温まで冷却し、この蛋白質材料をゲル化させた。このゲルを体積約1ccの立方体に切り、250mLの丸底フラスコに移し、次いで実施例1で説明した方法で溶媒交換し、架橋させた。この架橋生成物を新しいトルエンで洗い、真空乾燥機中で乾燥し、粉砕して粉末(40メッシュ以下)にした。下の表にこの最終材料の物理的性質を示した。

*: マンテル トーマス シー. エル. (Mantell Thomas C. L.) 著・水溶性ゴム(Water-Soluble Gums)、ラインホルド パブリッシング社(Reinhold Publishing Co.)、ニューヨーク(New York)、1947年、174頁および209頁を参照されたい。

架橋ゼラチンの性質

見掛けの高密度	: 0.119g/cc
表面積	: 110m ² /g
孔の容積	: 1.31cc/g
孔の面積	: 151m ² /g
平均孔径	: 350オングストローム

Figure 1

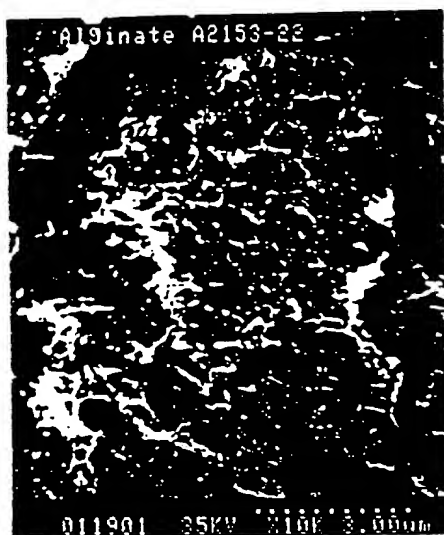
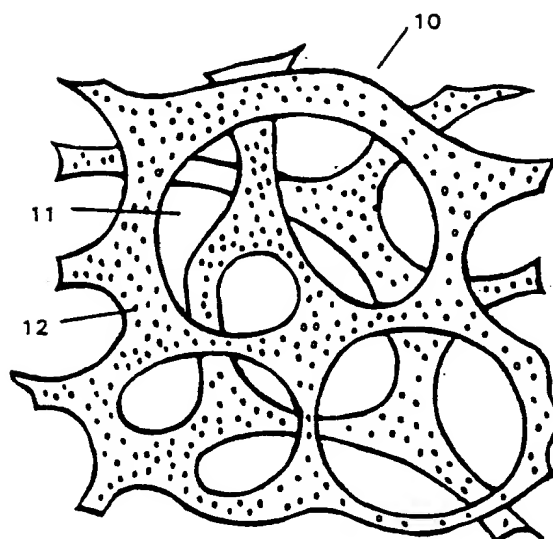
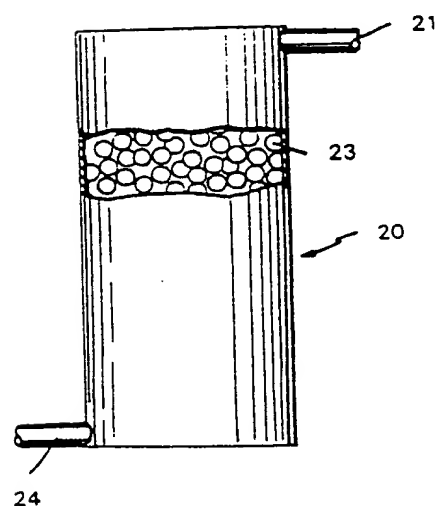


Figure 2

Figure 3



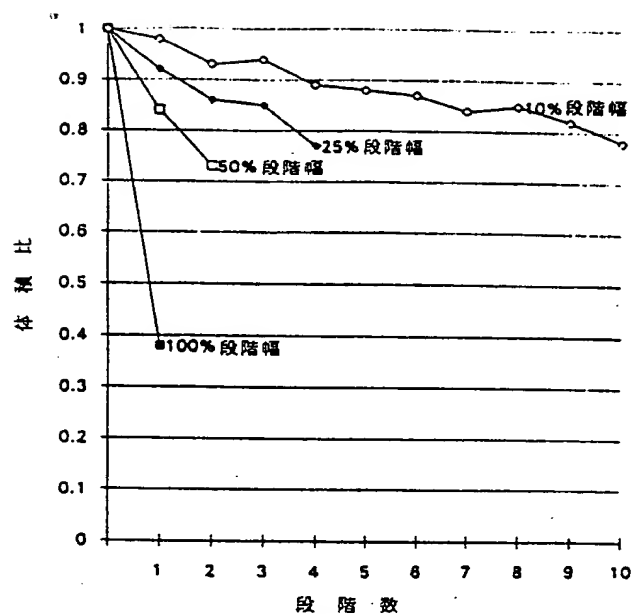


Figure 4

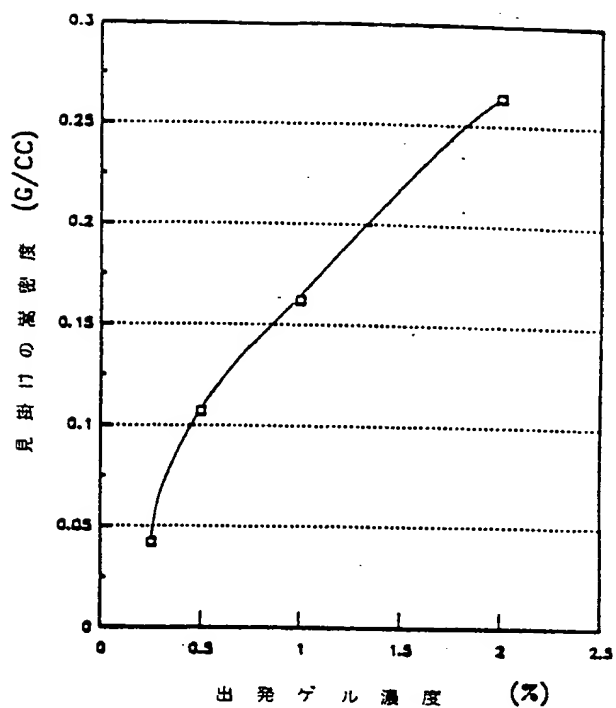


Figure 5

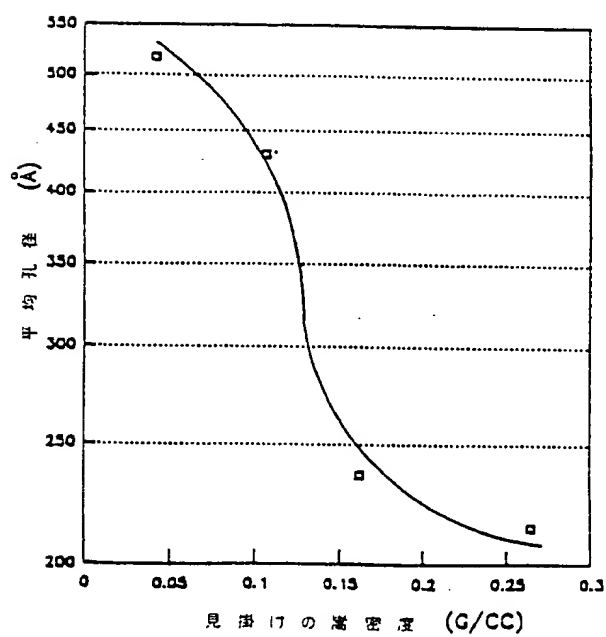


Figure 6

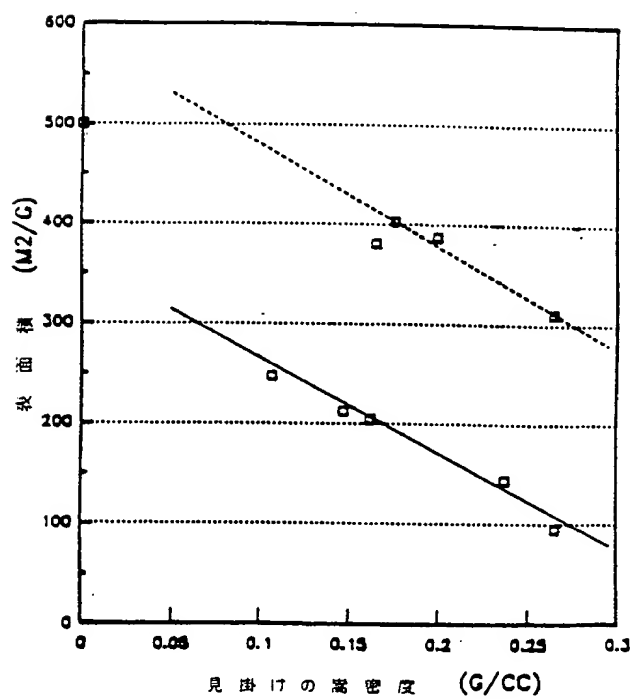


Figure 7

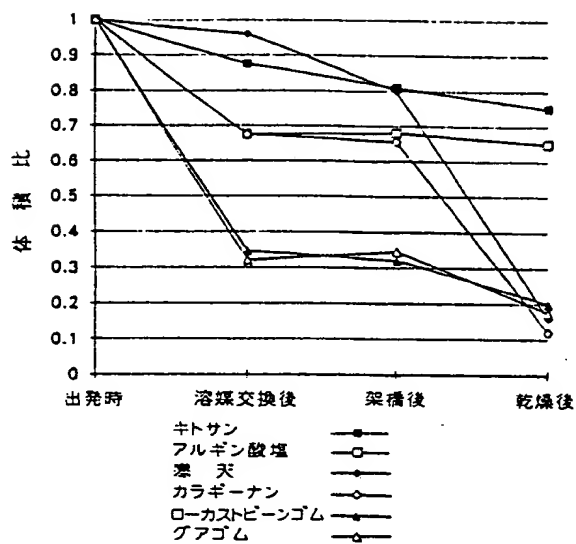


Figure 8

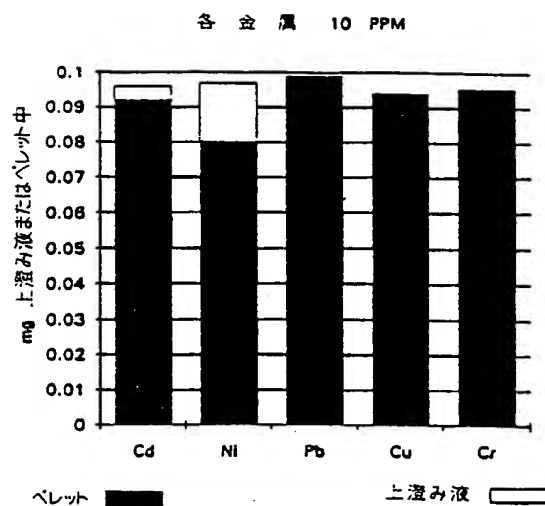


Figure 9(a)

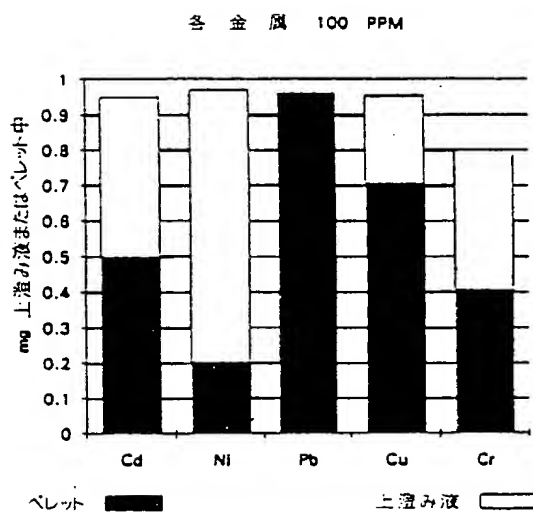


Figure 9(b)

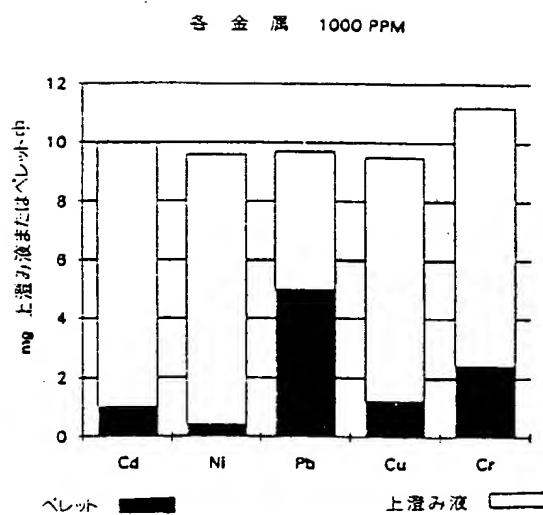


Figure 9(c)

平成 6年 6月20日

特許庁長官 麻 生 渡 殿

1. 特許出願の表示

PCT/US92/10567

2. 発明の名称

大きい表面積を有する密度の小さい材料と
それより成形された金属の回収に用いられる物品

3. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国ニュージャージー州07962
モーリス・カウンティ、モーリス・タウンシップ、コロンビア
・ロード・アンド・パーク・アベニュー (番地なし)
名 称 アライドングナル・インコーポレーテッド

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206区
電 話 3270-6641~6646
氏 名 (2770) 井理士 湯 浅 恭 三

5. 補正書の提出日

平成 5年12月13日

6. 添付書類の目録

(1) 補正書の翻訳文 1通

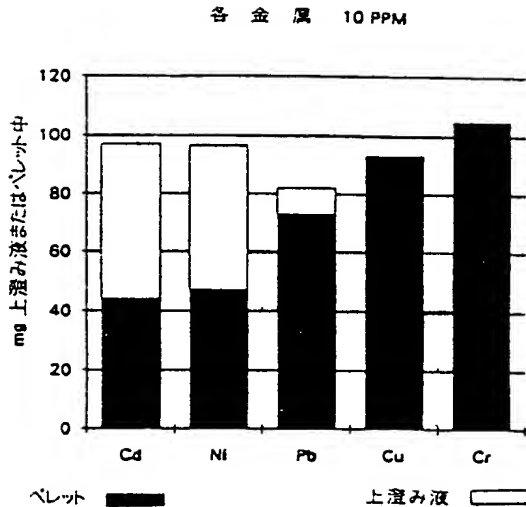


Figure 10

差し替え用紙第56～57頁（請求の範囲）の翻訳文：原明細書第40～41頁と差し替える

請求の範囲

1. アルギン酸塩類、ガム類、寒天、ゼラチン類、コラーゲン、ポリビニルアルコール、アクリレート重合体類並びにそれらの混合物および共重合体よりなる群から選択される水溶性のヒドロゲル重合体から誘導された、連続気泡三次元格子構造を有し、密度が 1.0 g/cm^3 未満で、表面積が $85 \text{ m}^2/\text{g}$ またはそれ以上であり、そして 300 psi での降伏量が 50% またはそれ以下である圧縮強さを有する高度に多孔性の架橋体。

2. 連続気泡三次元格子構造を有し、密度が 0.8 g/cm^3 未満で、表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ またはそれ以上であり、そして 300 psi での降伏量が 50% またはそれ以下である圧縮強さを有する高度に多孔性のキトサン架橋体。

3. 架橋体が高分子ゲル形成性材料から誘導されているものである、請求の範囲第1項に記載の高度に多孔性の架橋体。

4. 架橋体の孔の容積が少くとも 0.5 cc/g である、請求の範囲第1項または第2項に記載の高度に多孔性の架橋体。

5. 架橋体の平均孔径が少くとも 50 オングストローム である、請求の範囲第1項または第2項に記載の高度に多孔性の架橋体。

6. 架橋体の表面積が少くとも $200 \text{ m}^2/\text{g}$ である、請求の範囲第1項に記載の高度に多孔性の架橋体。

7. 架橋体がジイソシアネート類、ジエポキシド類、エピクロロヒドリン、アルデヒド類、ジアルデヒド類、トリメタホスフェート類、ビニルスルホン類、尿素-ホルムアルデヒド類およびジハロゲン化脂肪族化合物よりなる群から選択される架橋剤により架橋されているものである、請求の範囲第1項または第2項に記載の高度に多孔性の架橋体。

8. 架橋体がジイソシアネートで架橋されているものである、請求の範囲第1項または第2項に記載の高度に多孔性の架橋体。

9. 次の：

(a) アルギン酸塩類、ガム類、寒天、ゼラチン類、コラーゲン、ポリビニルアルコール、アクリレート重合体類並びにそれらの混合物および共重合体よりなる群から選択されるヒドロゲル重合体をゲル化用溶媒に溶解し、

(b) 該溶解重合体溶液から希望の構造のゲルを成形し、

(c) 該ゲル化用溶媒を架橋用溶媒で温度勾配溶媒交換法を用いて徐々に置換し、

(d) 架橋剤を添加して該ゲルを架橋し、そして

(e) 該架橋ゲルを該架橋用溶媒から単離する

工程を含んで成る、連続気泡三次元格子構造を有し、密度が 1.0 g/cm^3 未満で、表面積が $85 \text{ m}^2/\text{g}$ またはそれ以上であり、そして 300 psi での降伏量が 50% またはそれ以下である圧縮強さを有する高度に多孔性の架橋体を製造する方法。

10. 次の：

(a) キトサンをゲル化用溶媒に溶解し、

(b) 該溶解キトサン溶液から希望の構造のゲルを成形し、

(c) 該ゲル化用溶媒を架橋用溶媒で温度勾配溶媒交換法を用いて徐々に置換し、

(d) 架橋剤を添加して該ゲルを架橋し、そして

(e) 該架橋ゲルを該架橋用溶媒から単離する

工程を含んで成る、連続気泡三次元格子構造を有し、密度が 0.8 g/cm^3 未満で、表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ またはそれ以上であり、そして 300 psi での降伏量が 50% またはそれ以下である圧縮強さを有する高度に多孔性のキトサン架橋体を製造する方法。

手続正

平成 6 年 6 月 2 日

特許庁長官 麻生 渡 殿

1. 事件の表示

PCT/US92/10567

2. 発明の名称

大きい表面積を有する密度の小さい材料と
それより成り立った金属の回収に用いられる物品

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国ニュージャージー州 07962
モーリス・カウンティ、モーリス・タウンシップ、
コロンビア・ロード・アンド・パーク・アベニュー
(番地なし)

名 称 アライド・シグナル・インコーポレーテッド

4. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206区
電 話 3270-6641~6
氏 名 (2770) 井理士 湯 浅 恭 三

5. 補正の対象

請求の範囲

6. 補正の内容

別紙の通り



国際調査報告 PCT/US 92/10567

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (For official classification purposes only, indicate only)		
Inventive Classification (IPC) or its International Classification and IPC		
Int.Cl. 5 B01J20/24; B01J20/26		
2. FIELD OF SEARCH		
Classification Scheme		
Int.Cl. 5 B01J; COBJ		
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Character of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Reference to Class No.
Y	US.A. 4 966 919 (WILLIAMS) 30 October 1990 see column 3, line 65 - column 6, line 51 see column 8; example 2	1 5,6,13
A	KUNSTSTOFFE vol. 71, no. 3, March 1981, pages 183 - 184 KLAUS SCHNEIDER 'MIKROPORÖSE POLYMERE' see page 184, column 1, paragraph 1	1
A	FR.A. 2 282 905 (INTERN. PAPER CO.) 26 March 1976 see page 29 - page 30; claims 1-16	1,5,8
A	EP.A. 0 289 238 (UNILEVER) 2 November 1988 see page 3, line 3 - page 5, line 20	1,3,4,5, 10,12
-/-		
* Special categories of documents: (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12) (13) (14) (15) (16) (17) (18) (19) (20) (21) (22) (23) (24) (25) (26) (27) (28) (29) (30) (31) (32) (33) (34) (35) (36) (37) (38) (39) (40) (41) (42) (43) (44) (45) (46) (47) (48) (49) (50) (51) (52) (53) (54) (55) (56) (57) (58) (59) (60) (61) (62) (63) (64) (65) (66) (67) (68) (69) (70) (71) (72) (73) (74) (75) (76) (77) (78) (79) (80) (81) (82) (83) (84) (85) (86) (87) (88) (89) (90) (91) (92) (93) (94) (95) (96) (97) (98) (99) (100) (101) (102) (103) (104) (105) (106) (107) (108) (109) (110) (111) (112) (113) (114) (115) (116) (117) (118) (119) (120) (121) (122) (123) (124) (125) (126) (127) (128) (129) (130) (131) (132) (133) (134) (135) (136) (137) (138) (139) (140) (141) (142) (143) (144) (145) (146) (147) (148) (149) (150) (151) (152) (153) (154) (155) (156) (157) (158) (159) (160) (161) (162) (163) (164) (165) (166) (167) (168) (169) (170) (171) (172) (173) (174) (175) (176) (177) (178) (179) (180) (181) (182) (183) (184) (185) (186) (187) (188) (189) (190) (191) (192) (193) (194) (195) (196) (197) (198) (199) (200) (201) (202) (203) (204) (205) (206) (207) (208) (209) (210) (211) (212) (213) (214) (215) (216) (217) (218) (219) (220) (221) (222) (223) (224) (225) (226) (227) (228) (229) (230) (231) (232) (233) (234) (235) (236) (237) (238) (239) (240) (241) (242) (243) (244) (245) (246) (247) (248) (249) (250) (251) (252) (253) (254) (255) (256) (257) (258) (259) (260) (261) (262) (263) (264) (265) (266) (267) (268) (269) (270) (271) (272) (273) (274) (275) (276) (277) (278) (279) (280) (281) (282) (283) (284) (285) (286) (287) (288) (289) (290) (291) (292) (293) (294) (295) (296) (297) (298) (299) (300) (301) (302) (303) (304) (305) (306) (307) (308) (309) (310) (311) (312) (313) (314) (315) (316) (317) (318) (319) (320) (321) (322) (323) (324) (325) (326) (327) (328) (329) (330) (331) (332) (333) (334) (335) (336) (337) (338) (339) (340) (341) (342) (343) (344) (345) (346) (347) (348) (349) (350) (351) (352) (353) (354) (355) (356) (357) (358) (359) (360) (361) (362) (363) (364) (365) (366) (367) (368) (369) (370) (371) (372) (373) (374) (375) (376) (377) (378) (379) (380) (381) (382) (383) (384) (385) (386) (387) (388) (389) (390) (391) (392) (393) (394) (395) (396) (397) (398) (399) (400) (401) (402) (403) (404) (405) (406) (407) (408) (409) (410) (411) (412) (413) (414) (415) (416) (417) (418) (419) (420) (421) (422) (423) (424) (425) (426) (427) (428) (429) (430) (431) (432) (433) (434) (435) (436) (437) (438) (439) (440) (441) (442) (443) (444) (445) (446) (447) (448) (449) (450) (451) (452) (453) (454) (455) (456) (457) (458) (459) (460) (461) (462) (463) (464) (465) (466) (467) (468) (469) (470) (471) (472) (473) (474) (475) (476) (477) (478) (479) (480) (481) (482) (483) (484) (485) (486) (487) (488) (489) (490) (491) (492) (493) (494) (495) (496) (497) (498) (499) (500) (501) (502) (503) (504) (505) (506) (507) (508) (509) (510) (511) (512) (513) (514) (515) (516) (517) (518) (519) (520) (521) (522) (523) (524) (525) (526) (527) (528) (529) (530) (531) (532) (533) (534) (535) (536) (537) (538) (539) (540) (541) (542) (543) (544) (545) (546) (547) (548) (549) (550) (551) (552) (553) (554) (555) (556) (557) (558) (559) (560) (561) (562) (563) (564) (565) (566) (567) (568) (569) (570) (571) (572) (573) (574) (575) (576) (577) (578) (579) (580) (581) (582) (583) (584) (585) (586) (587) (588) (589) (590) (591) (592) (593) (594) (595) (596) (597) (598) (599) (600) (601) (602) (603) (604) (605) (606) (607) (608) (609) (610) (611) (612) (613) (614) (615) (616) (617) (618) (619) (620) (621) (622) (623) (624) (625) (626) (627) (628) (629) (630) (631) (632) (633) (634) (635) (636) (637) (638) (639) (640) (641) (642) (643) (644) (645) (646) (647) (648) (649) (650) (651) (652) (653) (654) (655) (656) (657) (658) (659) (660) (661) (662) (663) (664) (665) (666) (667) (668) (669) (670) (671) (672) (673) (674) (675) (676) (677) (678) (679) (680) (681) (682) (683) (684) (685) (686) (687) (688) (689) (690) (691) (692) (693) (694) (695) (696) (697) (698) (699) (700) (701) (702) (703) (704) (705) (706) (707) (708) (709) (710) (711) (712) (713) (714) (715) (716) (717) (718) (719) (720) (721) (722) (723) (724) (725) (726) (727) (728) (729) (730) (731) (732) (733) (734) (735) (736) (737) (738) (739) (740) (741) (742) (743) (744) (745) (746) (747) (748) (749) (750) (751) (752) (753) (754) (755) (756) (757) (758) (759) (760) (761) (762) (763) (764) (765) (766) (767) (768) (769) (770) (771) (772) (773) (774) (775) (776) (777) (778) (779) (780) (781) (782) (783) (784) (785) (786) (787) (788) (789) (790) (791) (792) (793) (794) (795) (796) (797) (798) (799) (800) (801) (802) (803) (804) (805) (806) (807) (808) (809) (810) (811) (812) (813) (814) (815) (816) (817) (818) (819) (820) (821) (822) (823) (824) (825) (826) (827) (828) (829) (830) (831) (832) (833) (834) (835) (836) (837) (838) (839) (840) (841) (842) (843) (844) (845) (846) (847) (848) (849) (850) (851) (852) (853) (854) (855) (856) (857) (858) (859) (860) (861) (862) (863) (864) (865) (866) (867) (868) (869) (870) (871) (872) (873) (874) (875) (876) (877) (878) (879) (880) (881) (882) (883) (884) (885) (886) (887) (888) (889) (890) (891) (892) (893) (894) (895) (896) (897) (898) (899) (900) (901) (902) (903) (904) (905) (906) (907) (908) (909) (910) (911) (912) (913) (914) (915) (916) (917) (918) (919) (920) (921) (922) (923) (924) (925) (926) (927) (928) (929) (930) (931) (932) (933) (934) (935) (936) (937) (938) (939) (940) (941) (942) (943) (944) (945) (946) (947) (948) (949) (950) (951) (952) (953) (954) (955) (956) (957) (958) (959) (960) (961) (962) (963) (964) (965) (966) (967) (968) (969) (970) (971) (972) (973) (974) (975) (976) (977) (978) (979) (980) (981) (982) (983) (984) (985) (986) (987) (988) (989) (990) (991) (992) (993) (994) (995) (996) (997) (998) (999) (1000) (1001) (1002) (1003) (1004) (1005) (1006) (1007) (1008) (1009) (1010) (1011) (1012) (1013) (1014) (1015) (1016) (1017) (1018) (1019) (1020) (1021) (1022) (1023) (1024) (1025) (1026) (1027) (1028) (1029) (1030) (1031) (1032) (1033) (1034) (1035) (1036) (1037) (1038) (1039) (1040) (1041) (1042) (1043) (1044) (1045) (1046) (1047) (1048) (1049) (1050) (1051) (1052) (1053) (1054) (1055) (1056) (1057) (1058) (1059) (1060) (1061) (1062) (1063) (1064) (1065) (1066) (1067) (1068) (1069) (1070) (1071) (1072) (1073) (1074) (1075) (1076) (1077) (1078) (1079) (1080) (1081) (1082) (1083) (1084) (1085) (1086) (1087) (1088) (1089) (1090) (1091) (1092) (1093) (1094) (1095) (1096) (1097) (1098) (1099) (1100) (1101) (1102) (1103) (1104) (1105) (1106) (1107) (1108) (1109) (1110) (1111) (1112) (1113) (1114) (1115) (1116) (1117) (1118) (1119) (1120) (1121) (1122) (1123) (1124) (1125) (1126) (1127) (1128) (1129) (1130) (1131) (1132) (1133) (1134) (1135) (1136) (1137) (1138) (1139) (1140) (1141) (1142) (1143) (1144) (1145) (1146) (1147) (1148) (1149) (1150) (1151) (1152) (1153) (1154) (1155) (1156) (1157) (1158) (1159) (1160) (1161) (1162) (1163) (1164) (1165) (1166) (1167) (1168) (1169) (1170) (1171) (1172) (1173) (1174) (1175) (1176) (1177) (1178) (1179) (1180) (1181) (1182) (1183) (1184) (1185) (1186) (1187) (1188) (1189) (1190) (1191) (1192) (1193) (1194) (1195) (1196) (1197) (1198) (1199) (1200) (1201) (1202) (1203) (1204) (1205) (1206) (1207) (1208) (1209) (1210) (1211) (1212) (1213) (1214) (1215) (1216) (1217) (1218) (1219) (1220) (1221) (1222) (1223) (1224) (1225) (1226) (1227) (1228) (1229) (1230) (1231) (1232) (1233) (1234) (1235) (1236) (1237) (1238) (1239) (1240) (1241) (1242) (1243) (1244) (1245) (1246) (1247) (1248) (1249) (1250) (1251) (1252) (1253) (1254) (1255) (1256) (1257) (1258) (1259) (1260) (1261) (1262) (1263) (1264) (1265) (1266) (1267) (1268) (1269) (1270) (1271) (1272) (1273) (1274) (1275) (1276) (1277) (1278) (1279) (1280) (1281) (1282) (1283) (1284) (1285) (1286) (1287) (1288) (1289) (1290) (1291) (1292) (1293) (1294) (1295) (1296) (1297) (1298) (1299) (1300) (1301) (1302) (1303) (1304) (1305) (1306) (1307) (1308) (1309) (1310) (1311) (1312) (1313) (1314) (1315) (1316) (1317) (1318) (1319) (1320) (1321) (1322) (1323) (1324) (1325) (1326) (1327) (1328) (1329) (1330) (1331) (1332) (1333) (1334) (1335) (1336) (1337) (1338) (1339) (1340) (1341) (1342) (1343) (1344) (1345) (1346) (1347) (1348) (1349) (1350) (1351) (1352) (1353) (1354) (1355) (1356) (1357) (1358) (1359) (1360) (1361) (1362) (1363) (1364) (1365) (1366) (1367) (1368) (1369) (1370) (1371) (1372) (1373) (1374) (1375) (1376) (1377) (1378) (1379) (1380) (1381) (1382) (1383) (1384) (1385) (1386) (1387) (1388) (1389) (1390) (1391) (1392) (1393) (1394) (1395) (1396) (1397) (1398) (1399) (1400) (1401) (1402) (1403) (1404) (1405) (1406) (1407) (1408) (1409) (1410) (1411) (1412) (1413) (1414) (1415) (1416) (1417) (1418) (1419) (1420) (1421) (1422) (1423) (1424) (1425) (1426) (1427) (1428) (1429) (1430) (1431) (1432) (1433) (1434) (1435) (1436) (1437) (1438) (1439) (1440) (1441) (1442) (1443) (1444) (1445) (1446) (1447) (1448) (1449) (1450) (1451) (1452) (1453) (1454) (1455) (1456) (1457) (1458) (1459) (1460) (1461) (1462) (1463) (1464) (1465) (1466) (1467) (1468) (1469) (1470) (1471) (1472) (1473) (1474) (1475) (1476) (1477) (1478) (1479) (1480) (1481) (1482) (1483) (1484) (1485) (1486) (1487) (1488) (1489) (1490) (1491) (1492) (1493) (1494) (1495) (1496) (1497) (1498) (1499) (1500) (1501) (1502) (1503) (1504) (1505) (1506) (1507) (1508) (1509) (1510) (1511) (1512) (1513) (1514) (1515) (1516) (1517) (1518) (1519) (1520) (1521) (1522) (1523) (1524) (1525) (1526) (1527) (1528) (1529) (1530) (1531) (1532) (1533) (1534) (1535) (1536) (1537) (1538) (1539) (1540) (1541) (1542) (1543) (1544) (1545) (1546) (1547) (1548) (1549) (1550) (1551) (1552) (1553) (1554) (1555) (1556) (1557) (1558) (1559) (1560) (1561) (1562) (1563) (1564) (1565) (1566) (1567) (1568) (1569) (1570) (1571) (1572) (1573) (1574) (1575) (1576) (1577) (1578) (1579) (1580) (1581) (1582) (1583) (1584) (1585) (1586) (1587) (1588) (1589) (1590) (1591) (1592) (1593) (1594) (1595) (1596) (1597) (1598) (1599) (1600) (1601) (1602) (1603) (1604) (1605) (1606) (1607) (1608) (1609) (1610) (1611) (1612) (1613) (1614) (1615) (1616) (1617) (1618) (1619) (1620) (1621) (1622) (1623) (1624) (1625) (1626) (1627) (1628) (1629) (1630) (1631) (1632) (1633) (1634) (1635) (1636) (1637) (1638) (1639) (1640) (1641) (1642) (1643) (1644) (1645) (1646) (1647) (1648) (1649) (1650) (1651) (1652) (1653) (1654) (1655) (1656) (1657) (1658) (1659) (1660) (1661) (1662) (1663) (1664) (1665) (1666) (1667) (1668) (1669) (1670) (1671) (1672) (1673) (1674) (1675) (1676) (1677) (1678) (1679) (1680) (1681) (1682) (1683) (1684) (1685) (1686) (1687) (1688) (1689) (1690) (1691) (1692) (1693) (1694) (1695) (1696) (1697) (1698) (1699) (1700) (1701) (1702) (1703) (1704) (1705) (1706) (1707) (1708) (1709) (1710) (1711) (1712) (1713) (1714) (1715) (1716) (1717) (1718) (1719) (1720) (1721) (1722) (1723) (1724) (1725) (1726) (1727) (1728) (1729) (1730) (1731) (1732) (1733) (1734) (1735) (1736) (1737) (1738) (1739) (1740) (1741) (1742) (1743) (1744) (1745) (1746) (1747) (1748) (1749) (1750) (1751) (1752) (1753) (1754) (1755) (1756) (1757) (1758) (1759) (1760) (1761) (1762) (1763) (1764) (1765) (1766) (1767) (1768) (1769) (1770) (1771) (1772) (1773) (1774) (1775) (1776) (1777) (1778) (1779) (1780) (1781) (1782) (1783) (1784) (1785) (1786) (1787) (1788) (1789) (1790) (1791) (1792) (1793) (1794) (1795) (1796) (1797) (1798) (1799) (1800) (1801) (1802) (1803) (1804) (1805) (1806) (1807) (1808) (1809) (1810) (1811) (1812) (1813) (1814) (1815) (1816) (1817) (1818) (1819) (1820) (1821) (1822) (1823) (1824) (1825) (1826) (1827) (1828) (1829) (1830) (1831) (1832) (1833) (1834) (1835) (1836) (1837) (1838) (1839) (1840) (1841) (1842) (1843) (1844) (1845) (1846) (1847) (1848) (1849) (1850) (1851) (1852) (1853) (1854) (1855) (1856) (1857) (1858) (1859) (1860) (1861) (1862) (1863) (1864) (1865) (1866) (1867) (1868) (1869) (1870) (1871) (1872) (1873) (1874) (1875) (1876) (1877) (1878) (1879) (1880) (1881) (1882) (1883) (1884) (1885) (1886) (1887) (1888) (1889) (1890) (1891) (1892) (1893) (1894) (1895) (1896) (1897) (1898) (1899) (1900) (1901) (1902) (1903) (1904) (1905) (1906) (1907) (1908) (1909) (1910) (1911) (1912) (1913) (1914) (1915) (1916) (1917) (1918) (1919) (1920) (1921) (1922) (1923) (1924) (1925) (1926) (1927) (1928) (1929) (1930) (1931) (1932) (1933) (1934) (1935) (1936) (1937) (1938) (1939) (1940) (1941) (1942) (1943) (1944) (1945) (1946) (1947) (1948) (1949) (1950) (1951) (1952) (1953) (1954) (1955) (1956) (1957) (1958) (1959) (1960) (1961) (1962) (1963) (1964) (1965) (1966) (1967) (1968) (1969) (1970) (1971) (1972) (1973) (1974) (1975) (1976) (197		

This table lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The numbers are as published in the European Patent Office EDP file in
The European Patent Office is in no way liable for those patent numbers which are merely given for the purpose of information. 19/01/93

Patent documents cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
US-A-4966919	30-10-90	US-A- 5037859	06-08-91
FR-A-2282905	26-03-76	US-A- 4002173	11-01-77
		AU-B- 500911	07-06-79
		AU-A- 8210675	16-12-76
		BE-A- 831179	09-01-76
		CA-A- 1027557	07-03-78
		CH-A- 614859	28-12-79
		DE-A,C 2533005	12-02-76
		GB-A- 1509252	04-05-78
		JP-C- 1319094	29-05-86
		JP-A- 51034978	25-03-76
		JP-B- 60039682	07-09-85
		NL-A- 7508130	27-01-76
		SE-B- 411515	14-01-80
		SE-A- 7508316	26-01-76
		SU-A- 1048987	15-10-83
EP-A-0289238	02-11-88	AU-B- 611679	20-06-91
		JP-A- 63280749	17-11-88
		US-A- 4985468	15-01-91
		US-A- 5021462	04-06-91
GB-A-2178447	11-02-87	JP-A- 62122586	03-06-87
EP-A-0424672	02-05-91	JP-A- 3109940	09-05-91
		JP-A- 3109397	09-05-91
		US-A- 5169535	08-12-92
DE-A-3527482	06-02-86	JP-B- 1016420	24-03-89
		JP-C- 1689674	12-06-92
		JP-A- 61040337	26-02-86
		JP-C- 1601305	04-04-91
		JP-A- 61076504	19-04-86
		JP-B- 63054285	27-10-88
		US-A- 4833237	23-05-89

EP-A-0289238

For more details about this patent, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/93

フロントページの続き

(72)発明者 ローバッチ, ロナルド・ビー
アメリカ合衆国ニュージャージー州08822,
フレミントン, チェリーヴィル・ロード
(番地なし)